КУРСЪ ХИМІИ,

ОСНОВАННЫЙ НА СОВРЕМЕННЫХЪ ТЕОРІЯХЪ.

ПРОФЕССОРА **А. НАКЕ.**

перевелъ и дополнилъ

ФР. ЛЕСГАФТЪ,

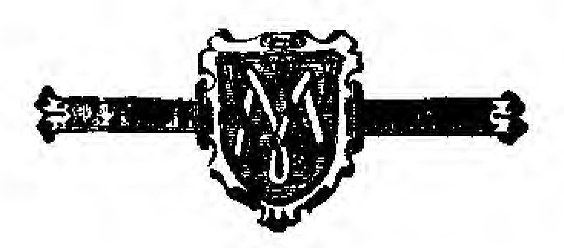
преподаватель химіи при Николаевскомъ инженерномъ училищѣ.

—

ДОПОЛНЕНІЯ КЪ ПЕРВОМУ И ВТОРОМУ ТОМАМЪ,

составленныя по второму изданію французскаго оригинала.

Химія неорганическая и органическая.



ИЗДАНІЕ КНИГОПРОДАВЦА МАВРИКІЯ ОСИПОВИЧА ВОЛЬФА.

САНКТПЕТЕРБУРГЪ, *Гостиный Дворъ. №№ 18, 19 и 20.*

МОСКВА, *Кузнецкій мостъ, домъ Руднова.*

1868.

Въ типографіи М. О. Вольфа (Спб., по Фонтанкѣ, № 59).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМІЯ.

Атомистическая теорія.

Къ стр. 18. Теорія атомистическая, т. е. мысль объяснить образованіе химическихъ соединеній изъ гипотезы взаимнаго сопоставленія атомовъ, высказана была въ началѣ текущаго столѣтія Дальтономъ. Изъ недѣлимости, свойственной атомамъ, Дальтонъ вывелъ заключеніе, что различныя количества тѣла А, вступающія въ химическое соединеніе съ опредѣленнымъ и неизмѣняющимся количествомъ тѣла В, находятся между собою въ отношеніяхъ простыхъ и кратныхъ. На основаніи этой гипотезы одинъ атомъ тѣла А можетъ соединяться химически только съ цѣлымъ числомъ разъ атомовъ тѣла В. Изъ атомистической гипотезы Дальтонъ могъ, слѣдовательно, a priori вывесть законъ кратныхъ отношеній, получившій впослѣдствіи столь блистательное подтвержденіе на опытѣ и составляющій въ настоящее время одну изъ главнѣйшихъ основъ химической науки.

Ненормальная плотность пара.

Къ стр. 23. Чтобы объяснить себѣ эти повидимому, ненормальныя явленія, многіе химики принимаютъ, что въ этихъ случаяхъ происходитъ диссоціація, или, говоря другими словами, вышепоименованныя тѣла при высокой температурѣ распадаются на два новыя тѣла, изъ которыхъ каждое занимаетъ въ парообразномъ состояніи два объема. Смѣсь обоихъ этихъ тѣлъ занимаетъ, слѣдовательно, двойной объемъ противъ допускаемаго теоріею; но ежели смѣсь газовъ охладить, то оба тѣла, перешедшія при высокой температурѣ въ свободное состояніе, снова соединятся между собою и покажутъ плотность совершенно нормальную.

Для объясненія вышеупомянутаго необходимъ примѣръ. Мы изберемъ въ примѣръ хлористый аммоній (нашатырь), причина четырехобъемности котораго была предметомъ жаркихъ споровъ.

Если подвергнуть частицу хлористаго аммонія (состоящаго изъ хлора, азота и водорода) высокой температурѣ, что она распадается, превращаясь въ одну частицу хлористоводородной кислоты (состоящей изъ хлора и водорода) и въ одну частицу аммоніакальнаго газа (соединеніе водорода и азота). Такъ какъ число частицъ удвоилось, то объемъ, занимаемый ими въ парообразномъ состояніи, необходимо также долженъ удвоиться. Но если впослѣдствіи подвергнуть смѣсь хлористоводороднаго и аммоніакальнаго газовъ охлажденію, то тѣла эти снова соединятся между собою химически, и изъ двухъ частицъ снова образуется одна.

Если это воззрѣніе вѣрно, въ такомъ случаѣ тѣла, показывающія нормальную плотность, принадлежатъ къ такимъ, которыя превращаются въ парообразное состояніе безъ разложенія.

Противъ этой гипотезы съ начала ея появленія, вооружился г. Девиль. Этотъ химикъ обратилъ вниманіе на то, что аммоніакальный газъ самъ разлагается, ежели его подвергнуть, въ отдѣльномъ видѣ, той температурѣ, при которой сдѣлано было опредѣленіе плотности паровъ хлористаго аммонія. Основываясь на этомъ фактѣ Девиль пришелъ къ заключенію, что во время перехода хлористаго аммонія въ парообразное состояніе эта соль претерпѣваетъ диссоціацію, но образующійся вслѣдствіе этого аммоніакальный газъ разлагается въ свою очередь на азотъ и водородъ. При охлажденіи смѣси этихъ газовъ хлористый аммоній, по мнѣнію Девиля, не воспроизводится. Дѣйствительно, опытъ показываетъ, что изъ смѣси азота, водорода и хлористаго водорода нельзя получить хлористаго аммонія.

На возраженія г. Девиль отвѣтилъ г. Вюрцъ, указывая на общеизвѣстное явленіе, по которому сложныя тѣла, отличающіяся большимъ непостоянствомъ, пріобрѣтаютъ значительную степень постоянства въ присутствіи другихъ тѣлъ, съ которыми, впрочемъ, они въ соединеніе не вступаютъ. Изъ этого онъ заключилъ, что аммоніакальный газъ, образовавшійся при опредѣленіи плотности паровъ хлористаго аммонія, неразлагается потому, что онъ содержитъ примѣсь хлористаго водорода, придающаго ему постоянство, хотя онъ съ нимъ и не соединенъ химически.

Чрезъ нѣкоторое время г. Пебалъ доказалъ, при помощи весьма простаго аппарата, что въ парахъ хлористаго аммонія дѣйствительно заключается свободный аммоніакъ. Вопросъ казался разрѣшенымъ въ пользу диссоціаціи; на самомъ же дѣлѣ онъ былъ еще далекъ отъ полнаго разрѣшенія.

Впослѣдствіи г. Девиль показалъ, что тѣло можетъ частью диссоціироваться даже раньше той температуры, при которой происходитъ полное его разложеніе, но что подобная диссоціація, существованіе ко-

торой доказывается наглядным опытомъ, при всемъ томъ можетъ происходить въ размѣрахъ столь незначительныхъ, что не оказываетъ никакого вліянія на результаты, выводимыя изъ опредѣленія плотности пара.

Вопросъ, слѣдовательно, не былъ еще разрѣшенъ. Чтобы окончательно его разрѣшить, г. Девиль произвелъ одинъ изъ самыхъ остроумныхъ опытовъ. Онъ пропустилъ хлористый водородъ и аммоніакальный газъ въ стекляный баллонъ, нагрѣваемый въ парахъ ртути (до 350°), т. е. до той температуры, при которой плотность паровъ хлористаго аммонія соотвѣтствуетъ 4-мъ объемамъ. Передъ тѣмъ, чтобы встрѣтиться въ баллонѣ, каждый изъ этихъ газовъ долженъ былъ пройти чрезъ змѣевики, окруженные парами ртути, и нагрѣться, слѣдовательно, также до температуры 350°. Девиль, производя опытъ, замѣтилъ, что встрѣча газовъ, въ этихъ условіяхъ, сопровождалась отдѣленіемъ тепла.

Изъ этого опыта г. Девиль счелъ себя въ правѣ заключить, что при 350° хлористый аммоній не подверженъ диссоціаціи, потому что не можетъ же тѣло образоваться при обстоятельствахъ, обусловливающихъ распаденіе его. Если хлористый аммоній диссоціируется при 350°, то онъ при этой же температурѣ образоваться не можетъ. Допустивъ диссоціацію хлористаго аммонія при 350°, невозможно допустить, чтобы при вышеизложенныхъ условіяхъ аммоніакъ и хлористый водородъ вступили бы между собою въ соединеніе, сопровождающееся отдѣленіемъ тепла. Но опытъ ясно показалъ возвышеніе температуры; необходимость заставляетъ, слѣдовательно, допустить, что оба эти газа соединились при 350°, а изъ этого непремѣнно должно заключить, что хлористый аммоній, образовавшійся отъ соединенія хлористаго водорода и аммоніака не подлежитъ при температурѣ 350° диссоціаціи.

Опытомъ г. Девиль, казалось, отнята была у химиковъ всякая возможность объяснить явленія четырехобъемности гипотезою диссоціаціи. Но г. Либенъ въ сообщеніи, весьма ясномъ и въ высшей степени интересномъ, сдѣланномъ имъ парижскому химическому обществу, показалъ, какъ должно понимать опытъ г. Девиля.

Г. Либенъ показалъ, опираясь на длинный рядъ примѣровъ, что процессъ разложенія при высокой температурѣ, ежели продукты разложенія не уносятся по мѣрѣ ихъ образованія, никогда не бываетъ совершенно полный. Всегда нѣкоторая, хотя и весьма незначительная часть вещества остается неразложенною, и устанавливается нѣчто въ родѣ частичнаго равновѣсія.

Но если, говоритъ г. Либенъ, произвести опытъ въ обратномъ смыслѣ, т. е. если вмѣсто того, чтобы разлагать тѣло, подвергнуть пра-

дукты его разложенія подобной же температурѣ, то установится совершенно подобное же равновѣсіе частицъ, потому что нѣтъ возможности предположить, чтобы при тожественныхъ условіяхъ могли установиться двѣ различныя системы равновѣсія. Наибольшая часть тѣлъ, приведенныхъ въ соприкосновеніе между собою, останется, слѣдовательно, въ свободномъ состояніи, и только весьма ничтожная часть ихъ массы вступаетъ въ химическое соединеніе съ отдѣленіемъ тепла.

Примѣняя эти данныя къ опыту г. Девиля, нельзя не согласиться съ выводомъ г. Либена, что наибольшая часть газовъ осталась при опытѣ г. Девиля диссоціированною, и что образовалось такое ничтожное количество хлористаго аммонія, которое никакъ не можетъ вліять на плотность пара.

Правда, можно утверждать и противоположное вышесказанному, такъ что невозможно a priori высказаться въ пользу одного изъ обоихъ этихъ воззрѣній. Однако, объясненіе, данное г. Либеномъ, обнаруживаетъ, какъ недостаточно для разрѣшенія вопроса показать, что хлористый водородъ и аммоніакальный газы, встрѣчающіеся при 350°, производятъ отдѣленіе тепла; но слѣдуетъ, по крайней мѣрѣ, съ точностью измѣрить, насколько температура возвысилась.

Г. Либенъ, слѣдовательно, показалъ, что опытъ г. Девиля не можетъ служить доказательствомъ ни въ пользу, ни противъ гипотезы диссоціаціи, и что нѣтъ препятствія допускать эту гипотезу для объясненія ненормальныхъ плотностей паровъ, пока не будетъ доказана положительнымъ образомъ невѣрность этого воззрѣнія.

Взглядъ г. Либена въ послѣднее время блистательно подтвержденъ рядомъ наблюденій, сдѣланныхъ г. Вюрцомъ надъ хлористоводороднымъ амиленомъ (соединеніе хлористаго водорода съ амиленомъ, состоящимъ изъ углерода и водорода) и надъ бромистоводороднымъ амиленомъ (соединеніе бромистаго водорода съ амиленомъ).

Опредѣляя плотность паровъ этихъ тѣлъ при температурѣ достаточно низкой, г. Вюрцъ нашелъ, что эти плотности соотвѣтствуютъ двумъ объемамъ, согласно съ закономъ Ампера. Эти плотности должно принять за нормальныя, потому что онѣ остаются постоянными между довольно широкими предѣлами температуры; для хлористоводороднаго амилена между температурами 94°—194°.

Но если переступить черезъ извѣстный предѣлъ температуры, то эти тѣла начинаютъ диссоціироваться: хлористоводородное соединеніе распадается на хлористый водородъ и амиленъ, а соединеніе бромистоводородное на бромистый водородъ и амиленъ. Плотность паровъ ихъ при этомъ постепенно уменьшается, и, наконецъ, наступаетъ моментъ, когда диссоціаціи подверглась почти вся масса. Въ это время

наблюдается плотность пара, соотвѣтствующая 4 объемамъ. При охлажденіи продукты диссоціаціи снова вступаютъ между собою въ химическое соединеніе; но можно при окончаніи опыта открыть еще слѣды хлористоводороднаго и бромистоводороднаго газовъ, не вступившихъ въ соединеніе и указывающихъ на разложеніе нѣкоторой, впрочемъ, весьма ничтожной части хлористо-или бромистоводороднаго амилена. Но если при охлажденіи амиленъ не вполнѣ соединяется съ кислотою, перешедшею при высокой температурѣ въ свободное состояніе, то этимъ доказывается незначительное сродство этихъ тѣлъ другъ къ другу при обыкновенной температурѣ.

Другое явленіе показываетъ хлористый аммоній: ближайшія составныя части этого тѣла (аммоніакъ и хлористый водородъ) при охлажденіи показываютъ такое сильное сродство другъ къ другу, что соединяются между собою безъ остатка.

Наконецъ, г. Вюрцъ показалъ, что замѣчается отдѣленіе тепла, если пропустить струю амилена и струю бромистаго водорода въ баллонъ, нагрѣтый до той температуры, при которой бромистый амиленъ диссоціируется, хотя и не вполнѣ, но уже въ весьма значительной степени.

Опыты г. Вюрца разрѣшаютъ вопросъ въ пользу гипотезы Ампера и ясно показываютъ, какъ должно понимать работы г. Девиля.

Во всякомъ же случаѣ, опредѣленіе вѣса частицъ исключительно только изъ плотности пара можетъ вовлечь наблюдателя въ весьма важныя ошибки. Изъ этого слѣдуетъ, что необходимо отыскать точные способы, при помощи которыхъ можно подвергнуть вѣсъ частицъ, произведенный изъ плотности пара, строгой повѣркѣ.

Атомность и эквивалентность радикаловъ.

Къ стр. 37. Не мѣшаетъ, впрочемъ, обозначить дѣйствительную насыщаемость атома или сложнаго радикала особымъ выраженіемъ; назовемъ ее—эквивалентностью и раздѣлимъ по примѣру Гофмана всѣ радикалы на одноэквивалентные, двухэквивалентные, трехэквивалентные и т. д. Слово атомность мы предпочитаемъ употреблять только въ смыслѣ обозначенія наибольшей степени насыщаемости тѣла. Для примѣра укажемъ на свинецъ, атомность котораго равна четыремъ, между тѣмъ какъ эквивалентность, т. е величина дѣйствительной насыщаемости, равна всего только двумъ, такъ какъ свинецъ въ большинствѣ своихъ соединеній обнаруживаетъ только двѣ единицы сродства. Этотъ элементъ, слѣдовательно, четырехатоменъ, но двухэквивалентенъ.

Для обозначенія эквивалентности химики согласились ставить вправо отъ химическихъ знаковъ опредѣленное число черточекъ. Но ежели эквивалентность превышаетъ цифру 3, то въ видахъ удобства замѣняютъ черточки римскими цифрами IV, V, VI и т. д. Только у радикаловъ одноэквивалентныхъ знака никакого не ставятъ. Знаки:

$$Cl\ O''\ B'''\ C^{IV}\ P^{V}$$

показываютъ, что хлоръ одноэквивалентенъ, кислородъ двухэквивалентенъ, боръ трехэквивалентенъ и т. д.

Нужно постоянно имѣть въ виду, что черточки и римскія цифры показываютъ дѣйствительную (фактическую) насыщаемость, т. е. эквивалентность радикала, а не атомность его. Атомность, какъ величина абсолютная и неизмѣняющаяся, обыкновенно не обозначается, такъ какъ ее можно предположить извѣстною. Эквивалентность, напротивъ, измѣняется, смотря по тому, съ какимъ тѣломъ радикалъ вступаетъ въ соединеніе, и должна быть поэтому обозначена каждый разъ съ точностью.

Атомность, т. е. абсолютная величина насыщенія, даетъ возможность съ точностью опредѣлить понятіе о сложныхъ радикалахъ. Сложными радикалами называютъ неполныя (ненасыщенныя) частицы, отличающіяся естественнымъ влеченіемъ достигнуть предѣла насыщенія.

Гипотеза г. Делаво (Delavaud).

Къ стр. 41. Основываясь на положеніи, что радикалы съ нечетною атомностью не могутъ существовать въ свободномъ состояніи иначе, какъ послѣ удвоенія частицы, г. Делаво (Delavaud) предложилъ гипотезу, которую, впрочемъ, раньше уже высказалъ г. Эрленмейеръ въ формѣ, однако, менѣе полной и совершенной.

По мнѣнію г. Делаво гипотеза эта объясняетъ не только невозможность существованія радикаловъ съ нечетною атомностью въ свободномъ состояніи, но и самый фактъ атомности. Гипотеза г. Делаво состоитъ изъ двухъ слѣдующихъ положеній:

1) Ненасыщенныя частицы не могутъ существовать въ свободномъ состояніи.

2) Всякій многоатомный атомъ образуется путемъ сочетанія нѣкотораго числа одноатомныхъ подъатомовъ (sous-atomes), отличающихся способностью насыщаться между собою или другими радикалами. Атомъ фосфора P^{V} напр. состоитъ изъ пяти подъатомовъ, или, выражая эту мысль въ знакахъ $P^{V} = (p'p'p'p'p')$. Допустивъ это положеніе, нетрудно объяснить себѣ, почему тотъ же радикалъ можетъ имѣть въ разныхъ

случаяхъ различную эквивалентность, причемъ однако, эквивалентности отличаются другъ отъ друга на четное число единицъ. Шестиатомные радикалы (атомы) могутъ быть, слѣдовательно, шести-эквивалентны, четырехэквивалентны, двухэквивалентны и нейтральны; атомы пятиатомные могутъ быть пяти-, трех- и одноэквивалентны.

Возьмемъ, напр., атомъ $C^{IV} = (cccc)$. Если насытить всѣ четыре подъатома четырьмя же посторонними радикалами, то получимъ частицу $\left(\begin{matrix}1111\\cccc\end{matrix}\right)$, въ которую углеродъ C^{IV} вступилъ съ полною своею атомностью.

Но можемъ представить себѣ и такой случай: два c насыщаются посторонними радикалами, а остальные два насыщаются между собою, образуя двухэквивалентный углеродъ $C'' = \left(c{-}{-}c\overset{1}{c}\overset{1}{c}\right)$.

Возможно, наконецъ, взаимное насыщеніе всѣхъ четырехъ подъатомовъ, тогда получится углеродъ съ эквивалентностью, равною нулю, $C^{0} = (c{-}{-}cc{-}{-}c)$. Абсолютная атомность углерода опредѣляется, слѣдовательно, числомъ подъатомовъ, входящихъ въ составъ химическаго атома его, т. е. атомность углерода $= 4$, но элементъ этотъ можетъ быть также двухэквивалентнымъ или нейтральнымъ.

Обратимся теперь къ азоту. Абсолютная атомность этого тѣла равна пяти, т. е. химическій атомъ его содержитъ пять подъатомовъ.

Но элементъ этотъ можетъ вступать въ реакціи съ эквивалентностью, равною пяти, тремъ или единицѣ; нейтральнымъ же онъ быть не можетъ. Дѣйствительно, для взаимнаго насыщенія требуются, по крайней мѣрѣ, два подъатома; ненасыщеннымъ останется, слѣдовательно, нечетное число атомовъ, и ни въ какомъ случаѣ не менѣе одного атома.

$$N^{V} = (\overset{1}{n}\ \overset{1}{n}\ \overset{1}{n}\ \overset{1}{n}\ \overset{1}{n})$$

$$N''' = (n{-}{-}n\ \overset{1}{n}\ \overset{1}{n}\ \overset{1}{n})$$

$$N' = (n{-}{-}nn{-}{-}n\ \overset{1}{n})$$

Такъ какъ, однако, ненасыщенныя частицы въ свободномъ состояніи существовать не могутъ, то атомъ азота (состоящій только изъ пяти подъатомовъ) въ томъ видѣ, который соотвѣтствуетъ вышеприведенному изображенію, неспособенъ образовать частицу. Частица свободнаго азота состоитъ всегда, по крайней мѣрѣ, изъ двухъ атомовъ, два крайнихъ подъатома которыхъ взаимно насыщаютъ другъ друга. Свободную частицу азота должно, слѣдовательно, изобразить такъ:

$$\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\} = \left(\begin{matrix} n - - n\; n - - n\; n \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ n - - n\; n - - n\; n \end{matrix}\right)$$

Гипотеза г. Делаво принадлежитъ къ числу весьма остроумныхъ но въ примѣненіи ея къ практикѣ встрѣчается нѣсколько серьезныхъ затрудненій.

Прежде всего не видно, какимъ образомъ подъатомы, о которыхъ этотъ химикъ говоритъ, удерживаются вмѣстѣ. Такъ напр. въ углеводородѣ

$$CH^4 = \left(\begin{matrix} H & H & H & H \\ | & | & | & | \\ c & c & c & c \end{matrix}\right)$$

четыре подъатома углерода между собою ничѣмъ не связаны.

Но можно устранить это затрудненіе, если допустить, что всѣ подъатомы, о которыхъ здѣсь идетъ рѣчь, не одно-, но трехатомны, не стараясь, впрочемъ, объяснить это новое предположеніе новою гипотезою, потому что въ противномъ случаѣ пришлось бы создать безконечный рядъ гипотезъ, изъ которыхъ одна будетъ, если хотите, только смѣлѣе другой.

Допустивъ трехатомность подъатомовъ, мы скажемъ, что каждый изъ подъатомовъ вымѣниваетъ съ своими сосѣдями двѣ единицы сродства, между тѣмъ какъ одна единица сродства останется свободною въ каждомъ изъ подъатомовъ. При такихъ условіяхъ можно представить себѣ строеніе CH^4 такъ:

$$\left(\begin{matrix} & H & & H & & H & & H & \\ & | & & | & & | & & | & \\ \leftarrow - & c & - - & c & - - & c & - - & c & - \rightarrow \end{matrix}\right)$$

Предположенная нами трехатомность простѣйшихъ радикаловъ находится въ тѣсной связи съ извѣстною трехатомностью іода и вѣроятною трехатомностью остальныхъ галоидовъ.

Измѣняемость, замѣчаемая въ эквивалентности одного и того же тѣла, такъ же хорошо объясняется при помощи положенія о трехатомности подъатомовъ. Въ примѣръ возьмемъ окись углерода:

$$\begin{matrix} o & c & c \\ | & \boxed{\;|\;} & \boxed{\;|\;} \\ c & c & o \end{matrix} = (c\,c\,c\,c\,o\,o) = CO$$

Извѣстно, впрочемъ, одно весьма замѣчательное соединеніе, которое можетъ служить полнымъ опроверженіемъ гипотезы г. Делаво; это соединеніе есть окись азота NO. На основаніи гипотезы г. Делаво радикалъ этотъ можетъ имѣть только нечетную атомность. И дѣйствительно, если осединяются два атома, изъ которыхъ одинъ имѣетъ четную, а другой нечетную атомность, то продуктъ соединенія всегда долженъ имѣть атомность нечетную. Но съ другой стороны, нѣтъ возможности сомнѣваться, чтобы формула NO не выражала собою дѣйствительной величины частицы окиси азота.

Находясь въ противорѣчіи съ хорошо извѣстными фактами, гипотеза г. Делаво представляетъ еще и другое, не менѣе важное неудобство, не дозволяющее натуралистамъ принять ее. Она уже по своему метафизическому характеру не похожа на тѣ гипотезы, которыя допускаются въ естественныхъ наукахъ. Въ естественныхъ наукахъ гипотезы представляютъ собою не болѣе и не менѣе какъ простыя обобщенія фактовъ, между тѣмъ какъ теорія г. Делаво основывается не на фактахъ, но на проблематическихъ подъатомахъ, на существованіе которыхъ ничто не указываетъ. Если бы наука принимала подобныя, чисто произвольныя гипотезы, то ихъ появилось бы великое множество, и каждая изъ нихъ могла бы требовать для себя столько же вниманія, какъ гипотеза г. Делаво. Вмѣсто того, чтобы основываться на твердомъ и прочномъ основаніи непреложныхъ фактовъ, намъ бы пришлось воспарить въ міръ фантазіи, и возвратиться къ ложнымъ стремленіямъ средневѣковыхъ софистовъ.

Что относится насъ, то мы ни на шагъ не желаемъ перейти чрезъ предѣлы, указываемые намъ фактами. Мы продолжаемъ утверждать, что ненасыщенныя частицы могутъ существовать въ свободномъ* состояніи, потому что тому служатъ доказательствомъ окись углерода и др. тѣла; кромѣ того, мы продолжаемъ утверждать, что радикалы съ нечетною атомностью могутъ существовать въ свободномъ состояніи, не удваивая частицу, потому что это положеніе подтверждается существованіемъ окиси азота NO и азотноватой окиси NO^2.

Пользуемся случаемъ разобрать одинъ изъ взглядовъ г. Вюрца, видящаго аномалію въ томъ, что частицы мышьяка и фосфора суть P^4 и As^4, а не P^2 и As^2, и что частицы двуатомныхъ металловъ суть Hg'', Zn'', Cd'', вмѣсто Hg^2, Zn^2, Cd^2.

Этотъ взглядъ достопочтеннаго ученаго кажется намъ неосновательнымъ. По точному смыслу закона Ампера въ одинаковыхъ объемахъ газа заключается одинаковое число частицъ. Изъ этого, однако, не слѣдуетъ, чтобы одинаковые объемы газа такъ же заключали бы и одинаковое число атомовъ. Если бы и послѣднее было справедливо, то при-

шлось бы установить ни на чемъ неоснованное различіе между тѣлами простыми и сложными. Въ различныхъ сложныхъ тѣлахъ число атомовъ, дѣйствительно, весьма различно, между тѣмъ какъ объемъ, занимаемый газообразной частицей, почти всегда одинаковъ.

Основываясь на законѣ Ампера, возможно опредѣлить вѣсъ частицы разныхъ тѣлъ, но нельзя, руководясь этимъ же закономъ, придти къ вѣрному заключенію о вѣсѣ атома, т. е. о числѣ атомовъ, заключающихся въ частицѣ. Это число можетъ быть 1, 2, 3, 4...; оно можетъ быть даже различно для одного и того же тѣла, какъ видно изъ явленій аллотропіи (см. аллотропія).

Въ извѣстномъ фактѣ, что два тѣла, столь похожія другъ на друга по химическимъ свойствамъ, какъ азотъ и фосфоръ, показываютъ при всемъ томъ явственное различіе въ строеніи ихъ частицъ, мы не видимъ никакой аномаліи. Аналогія и сходство не составляютъ еще тожественности; и изъ того, что два тѣла образуютъ множество подобныхъ соединеній, не слѣдуетъ выводить заключенія, что они похожи другъ на друга и во всемъ остальномъ.

Что относится до вышеприведенныхъ атомовъ съ четною атомностію, то мы не видимъ, почему должно смотрѣть на атомъ ртути, какъ на аномалію, считая въ то же время атомъ кислорода вполнѣ нормальнымъ. Ужъ если нужно пріискать аномалію, то почему же указать не на кислородъ, тѣмъ болѣе, что всѣ извѣстные радикалы съ четною атомностью имѣютъ частицу простую, за исключеніемъ кислорода, сѣры, селена и теллура.

По нашему мнѣнію частицы простыхъ тѣлъ во всѣхъ отношеніяхъ аналогичны съ частицами тѣлъ сложныхъ; первыя, слѣдовательно, также могутъ заключать въ себѣ, смотря по обстоятельствамъ, весьма различное число атомовъ. Частица фосфора P^4 и частица ртути Hg въ нашихъ глазахъ представляютъ на столько же аномаліи, какъ и частицы OH^2 или $SeCl^4$.

Значеніе теоріи типовъ въ современной химіи.

Къ стр. 46. Мы постарались изложить вкратцѣ теорію типовъ, въ обширнѣйшемъ значеніи этого слова. Въ настоящее же время мы нисколько не затрудняемся сознаться, что эта теорія уже успѣла отжить свой вѣкъ.

Какое, въ самомъ дѣлѣ, значеніе можетъ имѣть теорія типовъ для химіи? Типъ можетъ выражать или только общую систему реакцій и служить въ такомъ случаѣ, какъ средство удобно высказать отношенія

различныхъ тѣлъ другъ къ другу. Типъ, понимаемый въ этомъ смыслѣ, есть ни болѣе и ни менѣе какъ механическое средство, которое можетъ принести большую пользу наукѣ, но недостойно быть названо высокимъ именемъ теоріи. Или же обозначаютъ словомъ типъ рядъ соединеній, приготовленныхъ по одной общей модели; но этого смысла въ нынѣшнее время нельзя придать слову типъ, потому что, какъ справедливо замѣчаетъ г. Кольбе, было бы весьма и весьма неблагоразумно предположить, что природа ограничивается четырьмя общими планами, которымъ должны подчиняться всѣ существующія на нашей планетѣ тѣла химически простыя или сложныя.

Подъ словомъ типъ можно, наконецъ, разумѣть первыя три степени сгущенія матеріи.

Послѣднее значеніе придаетъ этому слову г. Вюрцъ. Нетрудно, впрочемъ, понять, что въ такомъ случаѣ типы Герара окажутся недостаточными. Слѣдуетъ, дѣйствительно, допустить столько типовъ, сколько существуетъ различныхъ атомностей; а такъ какъ, отъ сгущенія многоатомныхъ радикаловъ могутъ образоваться новые радикалы съ атомностью весьма высокою, то число возможныхъ типовъ должно считать неопредѣленнымъ.

Въ настоящее время задача, разрѣшеніемъ которой химія занимается, нѣсколько измѣнилась. Наука эта теперь менѣе заботится о классификаціи реакцій; она по преимуществу занимается опредѣленіемъ внутренняго строенія частицъ, подробно изучая, какимъ образомъ связаны между собою атомы, входящіе въ составъ частицы. Химія уже приступила къ разрѣшенію этой важной задачи; для множества случаевъ, преимущественно для соединеній углеродистыхъ, вопросъ о строеніи частицы разрѣшенъ уже ею съ большимъ успѣхомъ. Наши раціональныя формулы не выражаютъ собою болѣе типовъ двойнаго разложенія; главнѣйшая ихъ цѣль, въ настоящее время, заключается въ томъ, чтобы показать связь, существующую между различными атомами, изъ которыхъ частица сложена.

Чтобы понять современныя, нерѣдко весьма сложныя формулы, слѣдуетъ прежде всего знать, что многоатомные радикалы, помѣщенные съ одной стороны скобки, служатъ посредниками или связью между радикалами, нерѣдко различной атомности, помѣщенными съ другой стороны той же скобки. Формула $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$ напр. показываетъ, что въ спиртѣ пять атомовъ водорода прямо соединены съ углеродомъ; между тѣмъ какъ шестой атомъ водорода связанъ съ нимъ только чрезъ посредство кислорода. Этотъ же фактъ можно выразить и другою, болѣе, впрочемъ, сложною формулою, напр. формулою:

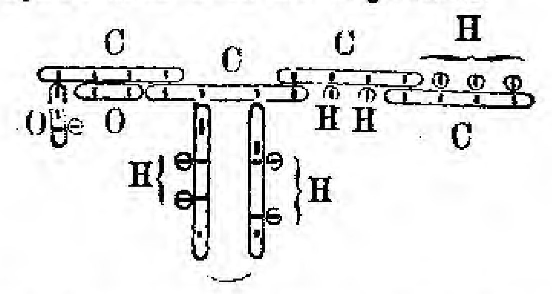
$$\begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ \overline{H^2} \\ OH \end{matrix}\right.$$

Выборъ между различными раціональными формулами находится въ зависимости отъ того, на что желаютъ указать по преимуществу. Въ весьма многихъ случаяхъ старинныя типическія формулы оказываются вполнѣ удовлетворяющими требованіямъ науки. Но иногда формулы въ родѣ только-что приведенной оказываются болѣе удобными и выгодными, потому что полнѣе изображаютъ собою строеніе частицы и систему реакцій ея. Въ послѣднемъ случаѣ, однако, предпочитаютъ употреблять символическіе знаки г. Кекуле, при помощи которыхъ смыслъ формулы выкажется проще и яснѣе. Положимъ, что требуется написать формулу этило-кротоновой кислоты $C^6H^{10}O^2$. Раціональныхъ формулъ, изображающихъ строеніе и реакціи этого тѣла, можно представить нѣсколько; двѣ изъ нихъ, хотя различныя повидимому, выражаютъ одну и ту же мысль о строеніи этой частицы.

Эти формулы суть:

$$\begin{matrix} \\ C \\ C \\ \\ \end{matrix}\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^{4\prime\prime} \\ \overline{O} \\ OH \end{matrix}\right. \quad \text{и} \quad \begin{matrix} C \\ \\ C \\ C \\ \\ \end{matrix}\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ H^2 \\ \overline{C^2H^{4\prime\prime}} \\ \overline{O} \\ OH \end{matrix}\right.$$

Выражая эти формулы символическими знаками, мы найдемъ, для обѣихъ существуетъ одно и то же выраженіе:



*) Въ этихъ чертежахъ эллипсы или круги представляютъ собою атомы, а точки и черточки, внутри нихъ находящіяся, выражаютъ центры притяженія атомовъ. Когда атомы группируютъ въ систему, размѣщая ихъ, одинъ подлѣ другаго, то черточками, расположенными другъ противъ друга, выражаютъ единицы сродства, взаимно насыщающіяся. Простыя точки, находящіяся внѣ атомовъ насупротивъ точекъ и черточекъ внутреннихъ, показываютъ ненасыщенныя единицы сродства. Примѣры: знакъ выражаетъ собою четыреатомный атомъ; знакъ показываетъ, что въ одномъ четыреатомномъ атомѣ три единицы сродства насыщены; изъ нихъ двѣ насыщаются двуатомнымъ атомомъ, одна — одноатомнымъ; а четвертая единица свободна (т. е. не насыщена).

Мы примѣнимъ въ дѣло всѣ вышеописанныя средства, чтобы придать нашимъ мыслямъ надлежащую наглядность, прибѣгая каждый разъ къ тому средству, которое въ данномъ случаѣ окажется наиболѣе простымъ и наиболѣе удобнымъ для яснаго пониманія нашей мысли.

Такъ какъ современная наука не принимаетъ болѣе теоріи типовъ, то слѣдовало бы также эманципироваться отъ словъ: типическій водородъ, типическій кислородъ, типическій азотъ и т. д. Слова эти, однако, и въ настоящее время могутъ быть примѣнены съ пользою, такъ какъ ими обозначаются факты весьма важные; поэтому мы ихъ сохранимъ, не смотря на происхожденіе ихъ изъ теоріи типовъ.

Намъ уже извѣстно, что многоатомные радикалы, помѣщенные въ раціональныхъ формулахъ съ одной стороны скобки, служатъ связью между радикалами, находящимися на другой сторонѣ скобки. Въ видѣ примѣра мы указали на формулу спирта $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\alpha\end{matrix}\right\}O$, изъ которой видно, что водородъ $H\alpha$ отличается отъ водорода, входящаго въ составъ группы C^2H^5, тѣмъ, что онъ соединенъ съ углеродомъ при посредствѣ кислорода. Какъ бы мы ни измѣняли формулу спирта, намъ всегда придется отличить этотъ водородъ отъ остальныхъ атомовъ элемента, потому было бы весьма удобно отличить этотъ атомъ отъ другихъ особымъ словомъ. Основываясь на этомъ, мы и впредь сохранимъ прежнее выраженіе и будемъ называть этотъ водородъ типическимъ.

То же относится къ кислороду и азоту: мы назовемъ эти элементы типическими въ такомъ только случаѣ, если они соединены каждымъ изъ отдѣльныхъ центровъ притяженія не съ однимъ и тѣмъ же, но съ различными радикалами, принимая на себя отправленія посредника.

Соли, кислоты, основанія.

Къ стр. 47—53 При дѣйствіи калія или натрія на водородистыя соединенія хлора, брома, іода и фосфора или на болѣе сложныя соединенія водорода, содержащія кислородъ, сѣру, селенъ или теллуръ, почти всегда вытѣсняется изъ нихъ часть водорода или все количество этого элемента. Водородъ при этомъ переходитъ въ свободное состояніе, между тѣмъ какъ металлъ вступаетъ на мѣсто его.

Эту реакцію можно легко произвесть, дѣйствуя натріемъ на воду. Жидкость эта вымѣниваетъ, смотря по обстоятельствамъ, половину или все количество заключающагося въ ней водорода на металлъ, превращаясь въ гидратъ натрія или въ безводную окись натрія.

$$2\left(\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O\right) + \left.\begin{array}{l}Na\\Na\end{array}\right\} = 2\left(\left.\begin{array}{l}H\\Na\end{array}\right\}O\right) + \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}$$

вода. натрій. гидрать натрія. водородъ.

$$\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}Na\\Na\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l}Na\\Na\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}$$

вода. натрій. безводная окись натрія. водородъ.

Замѣтимъ при этомъ, что тѣла, образующіяся чрезъ замѣщеніе металломъ половины водорода въ одной или нѣсколькихъ соединенныхъ частицахъ воды, извѣстны подъ общимъ именемъ гидратовъ.

Эта реакція металловъ щелочей (калія, натрія и т. д.) на водородныя соединенія слишкомъ обща и не можетъ поэтому служить основаніемъ для какой бы то ни было классификаціи. Возможно, впрочемъ, произвесть замѣщеніе водорода однимъ изъ металловъ способомъ менѣе общимъ, который поэтому можетъ, дѣйствительно, получить особое значеніе для классификаціи.

Мы можемъ замѣнить водородъ въ хлористо-водородной кислотѣ металломъ натріемъ, непосредственно дѣйствуя на эту кислоту металломъ.

$$2\left(\left.\begin{array}{l}Cl\\H\end{array}\right\}\right) + \left.\begin{array}{l}Na\\Na\end{array}\right\} = 2\left(\left.\begin{array}{l}Na\\Cl\end{array}\right\}\right) + \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}$$

хлористо-водородная кислота. натрій. хлористый натрій. водородъ.

Но возможно достигнуть того же результата, дѣйствуя на хлористо-водородную кислоту гидратомъ натрія. При этомъ происходитъ реакція обмѣннаго разложенія, сопровождающаяся образованіемъ хлористаго натрія и воды.

$$\left.\begin{array}{l}H\\Cl\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}Na\\H\end{array}\right\}O = \left.\begin{array}{l}Na\\Cl\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O$$

хлористо-водородная кислота. гидрать натрія. хлористый натрій. вода.

Всѣ тѣла, которыя способны вступать съ гидратами металловъ въ реакцію обмѣннаго разложенія, сопровождающуюся образованіемъ воды и замѣщеніемъ водорода, въ нихъ заключающагося, вполнѣ или только частью, металломъ, обозначаются общимъ названіемъ кислотъ.

Кислотами называютъ, слѣдовательно, тѣкія водородистыя соединенія, водородъ которыхъ можетъ быть, вполнѣ или частью, замѣщенъ металлами, путемъ обмѣннаго разложенія, при посредствѣ металлическихъ гидратовъ.

Способный къ металлическому замѣщенію водородъ, заключающійся въ кислотахъ, извѣстенъ подъ именемъ основнаго.

Гидраты, способные вступать съ кислотами въ реакцію обмѣннаго разложенія, обозначаются общимъ названіемъ основаній.

Основаніями называютъ, слѣдовательно, такіе гидраты металловъ или сложныхъ радикаловъ, которые способны промѣнивать содержащійся въ нихъ металлъ или сложный радикалъ на водородъ кислотъ, путемъ обмѣннаго разложенія.

Намъ извѣстно, что если отнять у сложнаго тѣла одинъ или нѣсколько атомовъ, входящихъ въ составъ его, то получится остатокъ, на который можно смотрѣть какъ на радикалъ съ атомностью, вполнѣ равною суммѣ отдѣленныхъ атомовъ.

Если, слѣдовательно, отнять у кислоты, содержащей нѣсколько атомовъ основнаго водорода, этотъ водородъ, то получится остатокъ, который покажетъ отправленія радикала съ атомностью, равною числу отдѣленнаго водорода.

Если у сѣрной кислоты SO^4H^2 отнять H^2, то получится остатокъ SO^4, показывающій свойства двуатомнаго радикала. Отнимая у азотной кислоты NO^3H атомъ водорода, получимъ остатокъ NO^3, имѣющій свойства одноатомнаго радикала. Если, наконецъ, у воды H^2O отнять одинъ атомъ водорода, то получимъ одноатомный остатокъ OH. Г. Канницаро предложилъ придавать этимъ остаткамъ общее названіе солеродныхъ (résidus halogéniques).

SO^4 есть, слѣдовательно, солеродный остатокъ сѣрной кислоты, NO^3—солеродный остатокъ азотной кислоты, OH—солеродный остатокъ воды. Для бóльшаго удобства предложено обозначить послѣдній изъ этихъ остатковъ словомъ гидроксилъ (oxhydryle г. Канницаро).

Солеродные остатки водородныхъ кислотъ хлора, брома, іода и фтора состоятъ изъ простыхъ тѣлъ (галоидовъ).

Возвратимся теперь къ болѣе подробному разбору реакціи обмѣннаго разложенія, происходящей между кислотою и основаніемъ, напр. между азотною кислотою и гидратомъ калія.

$$\underset{\text{азотная кислота.}}{NO^3H} + \underset{\text{гидратъ калія.}}{KOH} = \underset{\text{азотнокаліевая соль.}}{NO^3K} + \underset{\text{вода.}}{HOH}$$

Разсматривая это уравненіе, мы видимъ, что азотная кислота теряетъ водородъ H, а основаніе теряетъ металлъ K, и получатся, слѣдовательно, четыре остатка: съ одной стороны солеродный остатокъ NO^3 азотной кислоты и металлъ калій, а съ другой стороны гидроксилъ OH и водородъ. Отъ соединенія первыхъ двухъ остатковъ въ

одну частицу образуется азотнокаліевая соль, а отъ соединенія двухъ послѣднихъ остатковъ образуется вода.

Образованіе азотнокаліевой соли можно истолковать, слѣдовательно, двумя различными способами. Можно сказать, что она образовалась путемъ замѣщенія основнаго водорода азотной кислоты металломъ каліемъ или же путемъ замѣщенія гидроксила, заключающагося въ гидратѣ калія, солероднымъ остаткомъ азотной кислоты.

Тѣла, образующіяся при дѣйствіи кислотъ на основанія, называются солями.

Солями называютъ, слѣдовательно, *такія соединенія, которыя происходятъ при замѣщеніи основнаго водорода кислотъ металломъ или при замѣщеніи гидроксила, заключающагося въ основаніяхъ, солероднымъ остаткомъ кислоты.*

Кромѣ вышеописанныхъ отношеній другъ къ другу, растворимыя кислоты и основанія отличаются еще нѣкоторыми легко замѣчаемыми особенностями.

Растворимыя кислоты отличаются кислымъ вкусомъ и способностью окрашивать синюю лакмусовую тинктуру въ красный цвѣтъ. Растворимыя основанія имѣютъ вкусъ вяжущій и возвращаютъ синій цвѣтъ лакмусовой тинктурѣ, измѣненной кислотами.

Дѣйствіе кислотъ и основаній на лакмусъ объясняется слѣдующимъ образомъ:

Лакмусъ содержитъ синюю органическую соль, называемую кальціевою солью лакмусовой кислоты. Если замѣнить кальцій, заключающійся въ этой соли, другимъ металломъ, то синій цвѣтъ соединенія не измѣняется; но если произвести замѣщеніе металла водородомъ, то образуется лакмусовая кислота, и цвѣтъ соединенія измѣнится изъ синяго въ красный, т. е. лакмусовая кислота отличается краснымъ цвѣтомъ, а соли этой кислоты имѣютъ цвѣтъ синій.

Солеродный остатокъ, который соединенъ въ лакмусокальціевой соли съ металломъ кальціемъ, отличается столь слабымъ сродствомъ, что можетъ быть во всякое время и весьма легко вытѣсненъ изъ соединеній солероднымъ остаткомъ какой угодно кислоты, даже весьма слабой; поэтому лакмусъ отъ дѣйствія кислотъ тотчасъ окрашивается въ красный цвѣтъ.

Если, наоборотъ, обработывать окрашенный въ красный цвѣтъ лакмусъ (т. е. лакмусовую кислоту) основаніемъ, то немедленно образуется синяя металлическая соль этой кислоты, т. е. лакмусъ снова получитъ первоначальный свой цвѣтъ.

Строеніе солей.

Съ точки зрѣнія чистой теоріи должно отнести кислоты и основанія также къ солямъ. Если возвратиться къ избранному нами примѣру, то изъ него нетрудно усмотрѣть, что азотнокаліевая соль имѣетъ строеніе, аналогическое азотной кислотѣ и гидрату калія. Дѣйствительно, соль эта отличается отъ послѣдняго изъ приведенныхъ тѣлъ только тѣмъ, что она содержитъ солеродный остатокъ кислоты вмѣсто солероднаго остатка воды; отъ кислоты же она отличается тѣмъ, что содержитъ металлъ калій, вступившій на мѣсто водорода. Кислоты суть, слѣдовательно, такія соли, въ которыхъ металлъ замѣщенъ водородомъ; а основанія суть соли, въ которыхъ солеродный остатокъ кислоты замѣщенъ гидроксиломъ.

Всѣ извѣстныя соли могутъ быть раздѣлены на два класса: къ первому классу принадлежатъ хлористыя, бромистыя, іодистыя и фтористыя соединенія металловъ. Эти соли названы были Берцеліусомъ галоидными; онѣ содержатъ только два элемента. Ко второму классу относятъ соли, содержащія, по крайней мѣрѣ, три элемента: эти соли Берцеліусомъ названы были амфидными. Мы сохранимъ выраженія: соли галоидныя и амфидныя, хотя они собственно принадлежатъ дуалистической теоріи, которая уже успѣла вполнѣ отжить свой вѣкъ и въ нынѣшнее время благополучно отправлена въ архивъ историковъ химической науки.

Строеніе галоидныхъ солей.

Строеніе этихъ солей такъ просто, что не стоитъ на немъ останавливаться; онѣ образуются путемъ простаго сопоставленія двухъ одноатомныхъ радикаловъ. Строеніе хлористоводородной кислоты и хлористаго калія можетъ быть, слѣд. выражено слѣдующими знаками:

$$\overset{\ominus}{H}\overset{\ominus}{Cl}\quad\overset{\ominus}{K}\overset{\ominus}{Cl}$$

Значительно труднѣе объяснить строеніе двойныхъ галоидныхъ солей, напр. двойной соли хлористаго натрія и хлористаго серебра $\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$.

Всматриваясь въ формулу этой соли, нельзя объяснить, какимъ

образомъ насыщенная частица хлористаго серебра можетъ вступить въ соединеніе съ неменѣе насыщенною частицею хлористаго натрія.

Чтобы объяснить это явленіе, г. Кекуле предлагаетъ допускать существованіе химическихъ соединеній двухъ различныхъ порядковъ. По мнѣнію этого химика, должно отличать настоящія химическія соединенія, образующіяся путемъ сочетанія атомовъ, отъ такихъ соединеній, которыя произошли отъ непосредственнаго сочетанія нѣсколькихъ отдѣльныхъ частицъ. Соединеніямъ послѣдняго порядка г. Кекуле далъ названіе частичныхъ. Допустивъ эту гипотезу, можно дать себѣ нѣкоторый отчетъ о строеніи двойныхъ галоидныхъ солей, принявъ, что онѣ произошли отъ сближенія двухъ различныхъ частицъ.

Въ дѣйствительномъ существованіи частичныхъ соединеній (частичныхъ приложеній) сомнѣваться невозможно: достаточнымъ доказательствомъ служитъ заключающаяся во многихъ тѣлахъ кристаллизаціонная вода. Взявъ въ разсужденіе значительное непостоянство дѣйствительныхъ частичныхъ соединеній, мы неохотно причисляемъ къ нимъ двойныя галоидныя соли, отличающіяся, напротивъ, достаточнымъ постоянствомъ. Г. Девиль удалось добыть двойныя галоидныя соли, правильно перегоняющіяся при весьма высокой температурѣ.

Строеніе этихъ тѣлъ, по моему мнѣнію, удобнѣе объяснить слѣдующимъ путемъ. Извѣстно, что іодъ обыкновенно показываетъ свойства элемента одноэквивалентнаго, между тѣмъ какъ абсолютная атомность этого тѣла равна 3. Что атомность іода, дѣйствительно, равна тремъ, явствуетъ изъ существованія треххлористаго іода ICl^3 и соединенія $I\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.$, полученнаго г. Шюценбергеромъ путемъ замѣщенія трехъ атомовъ хлора въ треххлористомъ іодѣ тремя частицами оксацетила. Будучи трехатоменъ, іодъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ вступаетъ въ отправленіе съ эквивалентностью, равною тремъ, напр. при образованіи двойныхъ солей. Связью между двумя частицами, изъ которыхъ двойная соль устроена, служитъ, слѣдовательно, трехатомный іодъ. Формулу $\left.\begin{matrix}Hg''\\J^2\end{matrix}\right\}2\left(\left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}\right)$ двойной соли іодной ртути и іодистаго калія должно, основываясь на этомъ воззрѣніи, измѣнить въ $\left.\begin{matrix}Hg''\\K^2\end{matrix}\right\}I^4$, которую удобно представить въ слѣдующемъ изображеніи:

I I K K

Hg'' I I

Допустивъ трехатомность іода, должно допустить, что хлоръ, бромъ и фторъ (т. е. элементы, почти во всемъ похожіе на іодъ по своимъ химическимъ свойствамъ), одноэквивалентные почти во всѣхъ хорошо изслѣдованныхъ соединеніяхъ, имѣютъ при всемъ томъ абсолютную атомность, равную тремъ. Абсолютная атомность этихъ элементовъ вступаетъ въ отправленіе только при образованіи двойныхъ солей хлористыхъ, бромистыхъ и фтористыхъ. Двойныя соли этихъ элементовъ по внутреннему строенію должны, слѣдов., соотвѣтствовать двойнымъ солямъ іода. Составъ и строеніе частицы двойной соли хлористаго серебра и хлористаго натрія можно усмотрѣть изъ формулы $\left.\begin{matrix}Ag\\K\end{matrix}\right\}Cl^{2\prime\prime}$ и изъ изображенія:

Cl Ag

Na Cl

Эта теорія двойныхъ галоидныхъ солей имѣетъ нѣкоторыя преимущества предъ теоріею г. Кекуле; справедливость ея, впрочемъ, еще также далеко не доказана.

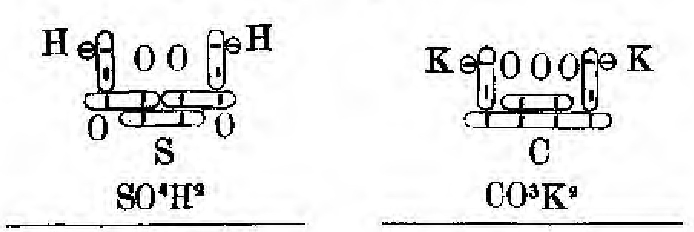
Строеніе амфидныхъ солей.

Въ этихъ соляхъ бываетъ часто болѣе, но никогда немснѣе трехъ различныхъ элементовъ; для насъ совершенно достаточно познакомиться съ строеніемъ тройныхъ солей, тѣмъ болѣе, что соли, содержащія четыре и болѣе элементовъ, имѣютъ совершенно такое же строеніе, какъ соли тройныя.

Въ составѣ тройныхъ солей, между прочимъ, всегда встрѣчается кислородъ или одинъ изъ элементовъ, подобныхъ ему. По крайней мѣрѣ, нѣкоторая часть этого кислорода (или тѣлъ ему подобныхъ) служитъ связью между металломъ и другимъ простымъ или сложнымъ радикаломъ, заключающимся въ соли. Чтобы произвести эту связь, требуется столько атомовъ кислорода, сколько атомовъ металла заключается въ соли.

Сѣрную кислоту SO^4H^2 должно написать $SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$, если хотимъ показать, что H^2 соединены съ группою $SO^{2\prime\prime}$ при посредствѣ двухъ атомовъ кислорода; а углекаліевую соль CO^3K^2 слѣдуетъ выразить формулою $CO^{\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$, чтобы показать что K^2 соединены съ группою

CO″ чрезъ посредство кислорода. Строеніе этихъ тѣлъ становится особенно яснымъ изъ слѣдующихъ начертаній:



Недостаточно, впрочемъ, высказать простое утвержденіе, что въ соляхъ металлъ соединенъ съ металлоидомъ чрезъ посредство кислорода или одного изъ элементовъ, сходныхъ съ нимъ, но слѣдуетъ непремѣнно доказать справедливость этого утвержденія нагляднымъ опытомъ.

Выше приведенное положеніе особенно легко и просто выводится изъ дѣйствія пятихлористаго фосфора PCl^5 на кислоты или другія тѣла, содержащія кислородъ.

Пятихлористый фосфоръ отнимаетъ у этихъ тѣлъ одинъ атомъ кислорода, превращаясь въ хлорокись фосфора PCl^3O, между тѣмъ какъ два отдѣлившіеся отъ PCl^5 атома хлора вступаютъ на мѣсто того кислорода, который отдѣлился отъ кислороднаго соединенія.

$$C^2H^4O + PCl^5 = PCl^3O + C^2H^4Cl^2$$

альдегидъ. пятихлористый фосфоръ. хлорокись фосфора. хлористый этилиденъ.

Если обѣ единицы сродства въ двухатомномъ кислородѣ насыщены однимъ и тѣмъ же радикаломъ, то оба атома хлора просто займутъ его мѣсто и соединятся, слѣдовательно, съ радикаломъ, образуя съ нимъ одно только соединеніе, какъ видно изъ приведеннаго примѣра.

Очень часто представляется наблюдателю, однако, другой случай; т. е. кислородное соединеніе содержитъ два радикала, связанные между собою чрезъ посредство кислорода, или, говоря другими словами, каждая изъ отдѣльныхъ единицъ сродства, свойственная кислороду, насыщается различнымъ радикаломъ, какъ напр. въ уксуснокаліевой соли $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O$.

C O O
K
H C

При дѣйствіи PCl^5 на подобную частицу также происходитъ за-

мѣщеніе кислорода двумя атомами хлора, но при этомъ радикалы отдѣляются другъ отъ друга, такъ какъ одноатомный хлоръ не имѣетъ способности соединять ихъ во едино. Въ результатѣ реакціи получатся, слѣдовательно, два различныя охлоренныя тѣла или двѣ частицы одного и того же охлореннаго тѣла, если дѣйствіемъ кислорода связаны были въ одну частицу два тожественныхъ радикала.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix}\right\} O + PCl^5 = PCl^3O + \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

уксусноканіевая соль. — пятихлористый фосфоръ. — хлорокись фосфора. — хлористый калій. — хлористый ацетилъ.

Различіе этихъ реакцій выказывается особенно наглядно изъ слѣдующихъ начертаній:

1-й примѣръ.

C O H / H C — C^2H^4O + Cl / P — PCl^5

= Cl O / P — PCl^3O + C Cl H / H C — $C^2H^4Cl^2$

2-й примѣръ.

H O O / C C K — $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix}\right\} O$ + Cl / P — PCl^5

= Cl O / P — PCl^3O + K / Cl — KCl + C O Cl / H C — C^2H^3OCl

Понятно, что если въ соединеніи $\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix}\right\} O\alpha$

C O Oα / H C K

замѣстить атомъ кислорода *α*, связывающій K съ группою C^2H^3O, двумя атомами хлора, то частица покажетъ такое строеніе:

C O Cl Cl

H C K

Этотъ чертежъ показываетъ, что атомъ хлора и атомъ калія, находящіеся вправо, ничѣмъ не связаны съ остальными атомами группы и должны, слѣдовательно, взаимно насытивъ другъ друга, перейти въ свободное состояніе. Это на самомъ дѣлѣ и происходитъ.

Дѣйствіе, которое пятихлористый фосфоръ оказываетъ на амфидныя соли, ясно, слѣдовательно, доказываетъ, что въ этихъ тѣлахъ заключается, по крайней мѣрѣ, два радикала, простыхъ или сложныхъ, связанныхъ между собою чрезъ посредство кислорода. Тотъ изъ радикаловъ, который не имѣетъ свойствъ металловъ, называется кислотнымъ. Названіе этихъ радикаловъ обыкновенно составляется изъ родоваго названія солей, ихъ содержащихъ, прибавляя къ нему окончаніе *илъ;* поэтому кислотный радикалъ C^2H^3O, входящій въ составъ уксусныхъ солей, обозначается именемъ: ацетилъ.

Солеродные остатки кислотъ состоятъ изъ соотвѣтствующихъ радикаловъ и изъ кислорода, необходимаго для скрѣпленія этихъ радикаловъ съ атомами металла. Названіе ихъ составляется изъ названія соотвѣтствующихъ кислотныхъ радикаловъ и частицы *окси*, которая ставится въ началѣ слова.

Такимъ образомъ радикалъ C^2H^3O уксусныхъ солей, соединенный съ O, образуетъ солеродный остатокъ уксусной кислоты C^2H^3OO; но названіе радикала C^2H^3O есть ацетилъ, поэтому солеродный остатокъ C^2H^3OO долженъ называться оксиацетилъ или просто оксацетилъ.

Соли среднія, кислыя, основныя и двойныя.

Если радикалъ кислоты одноатоменъ, то только одинъ атомъ водорода можетъ быть соединенъ съ нимъ чрезъ посредство кислорода. Кислота, производимая отъ этого радикала, содержитъ поэтому одну только частицу гидроксила; она, слѣдовательно, одноатомна. Но если радикалъ кислоты многоатоменъ, то каждый изъ свободныхъ центровъ притяженія его можетъ насыщаться гидроксиломъ OH, и кислота содержитъ поэтому такое число частицъ гидроксила, которое равно величинѣ атомности радикала. Такая кислота называется многоатомною;

атомность же ея опредѣляется числомъ частицъ гидроксила, въ ней заключающагося.

Уксусная кислота C^2H^3O,OH одноатомна, сѣрная кислота $SO^{2''}\begin{cases}OH,\\OH\end{cases}$ двухатомна, фосфорная кислота $PO'''\begin{cases}OH\\OH,\\OH\end{cases}$ трехатомна и т. д.

То же относится и къ основаніямъ. Если металлъ одноатоменъ, то онъ можетъ соединиться только съ одною частицею солероднаго остатка воды; если онъ двухатоменъ, то соединится съ двумя частицами этого остатка; если трехатоменъ, —съ тремя и т. д. Основанія, слѣдовательно, могутъ быть одноатомныя, двухатомныя, трехатомныя и т. д., и вообще степень атомности ихъ опредѣляется числомъ частицъ гидроксила, въ нихъ заключающагося.

Гидратъ калія KOH одноатоменъ, гидратъ барія $Ba''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ двухатоменъ, гидратъ желѣзной окиси $Fe^2\begin{cases}OH\\OH\\OH\\\overline{OH}\\OH\\OH\end{cases}$ шести-атоменъ и т. д.

Обозначенія, только-что приведенныя, не могутъ считаться особенно точными и удобными, тѣмъ болѣе, что выраженія: одно, двухъ, трехатомность имѣютъ, какъ мы видѣли, совершенно другое значеніе. Было бы лучше, слѣдуя примѣру г. Рогойскаго (Rogoisky), называть кислоты и основанія одно, двухъ, или трехводородными, чтобы показать, сколько частицъ гидроксила OH (или сколько атомовъ типическаго водорода) въ нихъ заключается. Такъ какъ, однако, выраженія: одно, двухъ, трехатомныя уже вошли въ употребленіе, то приходится подчиняться существующему обычаю; мы при всемъ томъ считаемъ нелишнимъ замѣтить, что должно постоянно имѣть въ памяти два различныя значенія, придаваемыя слову атомность, чтобы избѣгнуть недоразумѣнія. Для этого слѣдуетъ только припомнить, что въ одномъ случаѣ слово атомность примѣняется исключительно къ радикаламъ, во второмъ же относится къ частицамъ, содержащимъ гидроксилъ.

Водородъ гидроксила, иначе называемый типическимъ, можетъ быть вполнѣ или частью замѣщенъ электроположительнымъ радикаломъ. Если водородъ замѣщенъ вполнѣ, то соли называются средними; такого рода соли совершенно утратили свойства кислотъ.

Если же водородъ замѣщенъ только частью, то образовавшіяся

соли удерживают до нѣкоторой степени кислотный характер, почему их и называют *кислыми солями*.

Въ сѣрной кислотѣ $SO^{2''}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ напр. можно замѣщать один атомъ водорода одним атомомъ металла или оба атома водорода двумя атомами металла.

Соль, полученная въ первомъ случаѣ $SO^{2''}\begin{cases}OK,\\OH\end{cases}$ есть соль кислая; соль, добытая при второй реакціи $SO^{2''}\begin{cases}OK\\OK\end{cases}$, есть соль средняя.

Какъ бы велико ни было число атомовъ типическаго водорода, заключающагося въ кислотѣ, кислота эта съ однимъ и тѣмъ же металломъ можетъ образовать одну только среднюю соль, между тѣмъ какъ число возможныхъ кислыхъ солей выражается цифрою ея атомности безъ единицы.

Въ основаніяхъ могутъ также, при реакціяхъ обмѣннаго разложенія, произойти замѣщенія всего количества или только нѣкоторыхъ атомовъ ихъ типическаго водорода, радикалами кислотъ. Соли, при этомъ образующіяся, называются средними, если замѣщенъ весь типическій водородъ; если же замѣщеніе распространилось только на нѣкоторую часть атомовъ этого элемента, то образуются соли, сохраняющія до нѣкоторой степени свойства основаній и называемыя поэтому *солями основными*.

Въ гидратѣ барія $Ba''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ напр. можно произвести замѣщеніе обоихъ атомовъ водорода радикаломъ уксусной кислоты, т. е. ацетиломъ C^2H^3O; получаемое этимъ путемъ соединеніе $Ba''\begin{cases}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{cases}$ есть соль средняя.

Но можно ввести въ реакцію одинъ атомъ группы C^2H^3O, вступающій на мѣсто одного только атома водорода, тогда мы получимъ основную соль $Ba''\begin{cases}OC^2H^3O\\HO\end{cases}$

Если различные атомы типическаго водорода кислотъ или основаній замѣщаются различными металлами или кислотными радикалами, то образуются соли, извѣстныя подъ названіемъ *двойныхъ солей*.

Сѣрная соль калія и натрія $SO^{2''}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\begin{cases}K\\Na\end{cases}$ есть соль двойная; къ этой же категоріи солей должно также отнести тѣло такого состава:

$$Pb''\begin{cases}ONO^2\\O\,C^2H^3O\end{cases}$$

уксусно-азотный свинецъ (гипотетическій).

Нѣкоторыя изъ кислыхъ или основныхъ солей выдѣляютъ, при дѣйствіи на нихъ высокой температуры, воду и превращаются въ новыя соли, обыкновенно называемыя ангидро-солями. Кислая сѣрно-натріевая соль $SO^{2''}\left\{\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}\right.$ напр. теряетъ, при сильномъ нагрѣваніи, воду и превращается въ соль состава:

$$\left.\begin{matrix}SO^2\left\{\begin{matrix}ONa\\O\end{matrix}\right.\\SO^2\left\{ONa\right.\end{matrix}\right\}$$

Эти соединенія, какъ видно изъ наблюденій гг. Вюрцъ и Луренсо (Lourenço), представляютъ собою въ сущности не что иное, какъ среднія соли особыхъ основаній или кислотъ, различныхъ отъ кислотъ и основаній, изъ которыхъ образовались первоначальныя соли.

Соединеніе $\begin{matrix}SO^{2''}\left\{\begin{matrix}ONa\\O\end{matrix}\right.\\SO^{2''}\left\{ONa\right.\end{matrix}$ напримѣръ есть производное отъ кислоты

$$\begin{matrix}SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right.\\SO^{2''}\left\{OH\right.\end{matrix}.$$

Нѣкоторыя изъ кислотъ отличаются весьма замѣчательнымъ свойствомъ, въ силу котораго не всѣ атомы типическаго ихъ водорода могутъ быть замѣщены электроположительными металлами, или, говоря другими словами, *основность* этихъ кислотъ менѣе ихъ *атомности*. Число, выражающее основность этихъ кислотъ, опредѣляется количествомъ атомовъ водорода, способныхъ къ металлическому замѣщенію.

Молочная кислота $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ содержитъ два атома типическаго водорода; она, слѣдовательно, двухатомна. Но только одинъ изъ двухъ этихъ атомовъ водорода можетъ быть въ ней замѣщенъ металломъ путемъ обмѣннаго разложенія; кислота эта должна быть поэтому отнесена къ одноосновнымъ.

Если же, напротивъ, все количество типическаго водорода кислоты можетъ легко замѣщаться металлами, въ такомъ случаѣ основность кислоты равна атомности ея.

Изъ аналогіи можно заключить о существованіи многоатомныхъ основаній, типическій водородъ которыхъ только частью способенъ замѣщаться кислотными радикалами. Въ такомъ случаѣ должно допустить, что кислотность этихъ основаній менѣе ихъ атомности. Основа-

ніе $R''' \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$, въ которомъ только H^2 способны замѣщаться отрицательными радикалами, должно называться трехатомнымъ и двукислотнымъ.

При реакціяхъ солей другъ на друга происходятъ обмѣнныя разложенія, характеръ которыхъ возможно предвидѣть, основываясь на слѣдующихъ двухъ законахъ, открытыхъ химикомъ Бертолэ. (См. стр. курса 53.)

О пресыщенныхъ растворахъ.

Къ стр. 62. Если погрузить въ пресыщенный растворъ стеклянную палочку, то онъ немедленно кристаллизуется; но палочка теряетъ это свойство, если она нагрѣта, или если она охлаждалась, послѣ нагрѣванія, въ безвоздушномъ пространствѣ.

Если пропустить чрезъ пресыщенный растворъ струю обыкновеннаго воздуха, то онъ тотчасъ же кристаллизуется; однако, воздухъ лишается свойства возбуждать кристаллизацію, если онъ предварительно (до прохожденія чрезъ пресыщенный растворъ) пропущенъ чрезъ накаленную трубку или сквозь длинный рядъ пустыхъ трубокъ, изогнутыхъ въ видѣ буквы U, или если онъ процѣживается чрезъ хлопчатую бумагу.

Эти факты, кажущіеся съ перваго взгляда необыкновенными, объясняются, впрочемъ, весьма легко:

Кристаллизація пресыщенныхъ растворовъ возбуждается мельчайшими частицами пыли, постоянно плавающими въ воздухѣ и отлагающимися на всѣхъ предметахъ. Но чтобы произвесть кристаллизацію этихъ жидкостей, пыль эта должна содержать слѣды тѣхъ веществъ, изъ которыхъ насыщенные растворы состоятъ. Съ другой стороны, пресыщенные растворы считаются самыми чувствительными реактивами для открытія въ воздухѣ примѣси, хотя въ самомъ незначительномъ количествѣ, тѣхъ веществъ, которыя входятъ въ составъ пресыщенныхъ растворовъ.

Если воздухъ процѣдить чрезъ хлопокъ или если его пропустить чрезъ рядъ трубокъ U, то онъ освобождается отъ пыли. Высокая температура разрушаетъ кристаллическую форму тѣхъ пылинокъ, которыя могли бы служить удобными центрами для кристаллизаціи.

Классификація элементовъ.

Къ стр. 70. Мы, въ нашемъ курсѣ, будемъ придерживаться дѣленія простыхъ тѣлъ на металлоиды и металлы, но отнесемъ къ первому

классу нѣкоторые изъ такихъ элементовъ, которые до настоящаго времени считались металлами. Эти элементы, со времени появленія въ печати трудовъ г. Мариньяка, нельзя болѣе отдѣлять отъ кремнія, причисляемаго всѣми химиками къ металлоидамъ.

Подраздѣляя металлоиды и металлы на семейства, мы основываемся на началѣ атомности элементовъ. Въ нѣкоторыхъ, впрочемъ, довольно рѣдкихъ случаяхъ, придется намъ отступать отъ этого общаго правила и классифицировать иныя тѣла не по ихъ абсолютной атомности, но по ихъ эквивалентности, обыкновенно проявляющейся. Мы замѣнимъ принципъ атомности эквивалентностью для тѣхъ элементовъ, абсолютная атомность которыхъ вступаетъ въ отправленіе въ весьма рѣдкихъ случаяхъ. Приведемъ примѣръ: кислородъ, сѣра, селенъ и теллуръ въ сущности четырехатомны, на самомъ же дѣлѣ они почти всегда вступаютъ въ реакціи съ характеромъ тѣлъ двухэквивалентныхъ; іодъ почти всегда показываетъ характеръ одноатомнаго элемента, между тѣмъ какъ абсолютная атомность его равна тремъ.

Устройство водороднаго огнива.

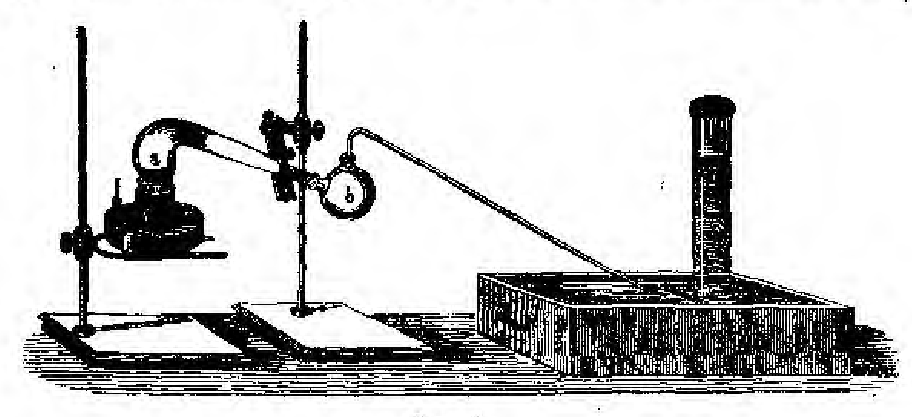
Къ стр. 81. Водородное огниво Доберейнера имѣетъ слѣдующее устройство: оно состоитъ изъ стекляннаго стакана *c*, въ который наливаютъ разведенной сѣрной кислоты, и изъ колокола *b*, внутри котораго привѣшенъ кусокъ цинка. Колоколъ оканчивается узкимъ отверстіемъ, которое вставляется въ мѣдную крышку съ краномъ *e*. На крышкѣ противъ трубки *a*, вставленной въ кранъ, помѣщается чашечка *f* съ губчатою платиною. Положимъ, что кранъ открытъ и жидкость въ стаканѣ *c* и колоколѣ *b* находится на одинаковой высотѣ; въ такомъ случаѣ она непремѣнно придетъ въ прикосновеніе съ цинкомъ и подъ колоколомъ начнется отдѣленіе водорода, который будетъ выходить изъ крана чрезъ трубку *a* и вспыхнетъ отъ прикосновенія съ губчатой платиной. Но если закрыть кранъ, то отдѣляющійся водородъ, не встрѣчая выхода, окажетъ давленіе на жидкость и будетъ вытѣснять ее изъ подъ колокола до тѣхъ поръ, пока она не опустится ниже горизонта цинка. Въ этотъ моментъ отдѣленіе газа прекратится, такъ какъ цинкъ не находится болѣе въ прикосновеніи съ кислотою.

Губчатая платина, необходимая принадлежность этого прибора, впрочемъ, очень скоро портится, т. е. теряетъ способность производить вспыхиваніе водорода. Чтобъ поддерживать въ ней эту способность, слѣдуетъ по временамъ подвергать ее дѣйствію краснокалильнаго жара.

Вѣроятно, вслѣдствіе этого неудобства водородное огниво не вошло во всеобщее употребленіе.

Способы добыванія кислорода.

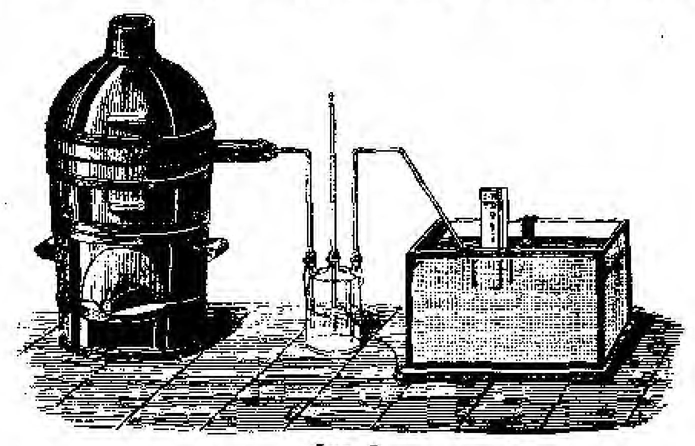
Къ стр. 90. Чтобы добыть кислородъ изъ красной окиси ртути, всыпаютъ это вещество въ небольшую реторту изъ тугоплавкаго стекла. Горло реторты вставляется при помощи пробки въ стеклянный шаръ, въ другое отверстіе котораго вставляется, также при посредствѣ просверленной пробки, газоотводная трубка. Открытый конецъ газоотводной трубки



Фиг. 1.

погружаютъ въ водяную ванну и приступаютъ къ нагрѣванію ртути на лампѣ. Ртутная окись сначала измѣняется въ цвѣтѣ, потомъ разлагается на ртуть и кислородъ. Ртуть, сгустившись въ горлѣ реторты, накопляется въ стеклянномъ шарѣ, а кислородъ отдѣляется въ видѣ газа и проходитъ сквозь содержащуюся въ ваннѣ воду.

Добыванie кислорода изъ перекиси марганца. Крупноистолченную перекись марганца всыпаютъ въ желѣзную бутыль, въ горло которой вставляется плотно-притертый ружейный стволъ. Въ отверстіе ствола

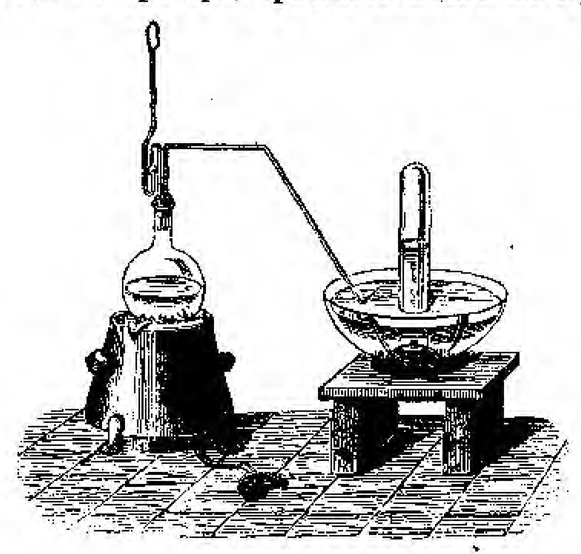


Фиг. 2.

вставляютъ газоотводную трубку. Бутыль устанавливаютъ въ печь съ сильною тягою и накаливаютъ.

Чтобы освободить кислородъ отъ примѣси углекислаго газа, пропускаютъ его чрезъ трехгорлую стлянку, содержащую растворъ ѣдкаго кали.

Добыванiе кислорода изъ перекиси марганца помощiю *сѣрной кислоты* производится въ приборѣ, представленномъ на чертежѣ фиг. 3.



Фиг. 3.

Перекись водорода.

Къ стр. 102. Для замѣчательной реакцiи:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$$

ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА. ОКИСЬ СЕРЕБРА. ВОДА. СЕРЕБРО. КИСЛОРОДЪ.

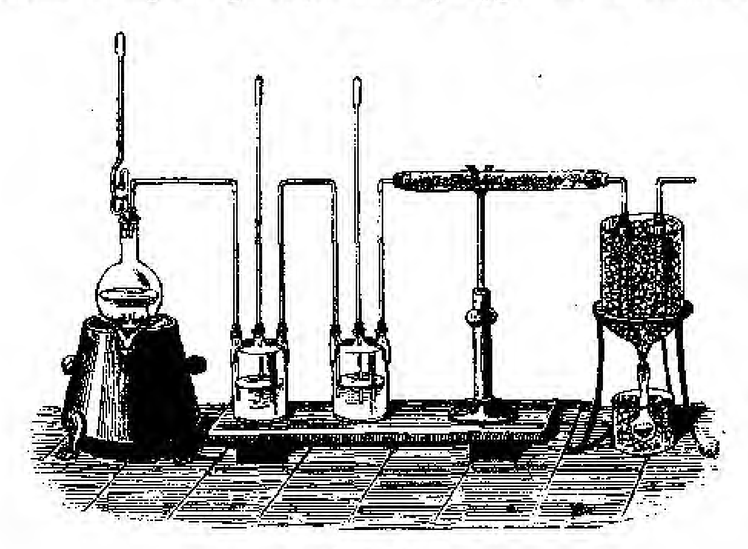
можно допустить такое толкованiе: атомы кислорода, отдѣляющiеся отъ серебра и воды имѣютъ между собою бóльшее сродство, чѣмъ къ тѣламъ, съ которыми они были соединены; поэтому они соединяются между собою, образуя частицу свободнаго кислорода. Г. Шенбейнъ допускаетъ, что каждый изъ этихъ атомовъ наэлектризованъ, но въ смыслѣ противоположномъ. Чтобы согласиться со взглядомъ г. Шенбейна должно допустить существованiе другаго видоизмѣненiя перекиси водорода, кислородъ котораго наэлектризованъ иначе, чѣмъ въ обыкновенной перекиси. Дѣйствительно, г. Бодримонъ (Baudrimont) объявилъ, что ему удалось добыть такого рода тѣло, исходя отъ перекиси марганца, но способъ полученiя онъ еще не опубликовалъ.

Соединенія кислорода съ хлоромъ.

Такихъ соединеній существуетъ нѣсколько, а именно: хлорноватистый ангидритъ Cl^2O, хлористый ангидритъ Cl^2O^3, хлористоватый ангидритъ ClO^2, хлорноватая кислота $ClHO^3$ и хлорная кислота $ClHO^4$.

Окиселъ состава ClO, существованіе котораго допускается нѣкоторыми химиками, еще не изслѣдованъ.

Хлорноватистый ангидритъ Cl^2O. Чтобы получить этотъ ангидритъ, медленно пропускаютъ сквозь трубку, наполненную окисью ртути, струю сухаго хлора; трубку окружаютъ льдомъ или холодною водою, чтобы во время реакціи температура не возвышалась, иначе



Фиг. 4.

весь хлорноватистый ангидритъ разложится, и изъ трубки будетъ отдѣляться одинъ кислородъ. Выдѣляющійся газообразный ангидритъ получаютъ въ видѣ жидкости, погружая пріемникъ въ смѣсь льда съ поваренною солью.

Реакція представлена въ слѣдующемъ равенствѣ:

$$2\ Hg''O + 2\ \begin{pmatrix}Cl\\Cl\end{pmatrix} = Hg''^2OCl^2 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O$$

окись ртути. — хлоръ. — хлорокись ртути. — хлорноватистый ангидритъ.

Окись ртути, необходимую для этой реакціи, получаютъ путемъ осажденія азотнортутной соли окиси или хлорной ртути избыткомъ ѣдкаго кали.

Хлорноватистый ангидритъ есть темнокрасная жидкость, кипящая

при + 20°, превращаясь въ желто-оранжевые пары. Плотность паровъ = 2,997. Запахомъ хлорноватистый ангидритъ напоминаетъ хлоръ и іодъ; въ водѣ онъ легко растворяется: одинъ объемъ воды растворяетъ до 200 объемовъ этого газа.

Должно допустить, что при раствореніи хлорноватистаго ангидрита въ водѣ два эти тѣла не вступаютъ между собою въ реакцію обмѣннаго разложенія, потому что для образованія хлорноватистой кислоты ClHO, продукта этого взаимнодѣйствія, количество растворённаго газа должно быть значительно выше. Уравненіе:

$$\underset{\text{хлорноватистый ангидритъ.}}{Cl^2O} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{хлорноватистая кислота.}}{2\,ClHO}$$

требуетъ, чтобы въ одномъ килограммѣ воды растворилось 4,833 грамма хлорноватистаго газа, между тѣмъ какъ все количество дѣйствительно растворяющагося газа, выраженное въ вѣсовыхъ единицахъ, равно 779 граммамъ.

Растворъ хлорноватистаго антидрита въ водѣ принадлежитъ къ числу сильнѣйшихъ окисляющихъ и обезцвѣчивающихъ веществъ. Гэ-Люссакъ нашелъ, что полулитръ этого ангидрита обезцвѣчиваетъ такое же количество индиго, какъ одинъ литръ чистаго хлора. Полулитръ хлорноватистаго ангидрита содержитъ $^1/_2$ литра хлора и $^1/_4$ литра кислорода, а обезцвѣчивающее дѣйствіе хлора въ моментъ выдѣленія его изъ соединенія нисколько не сильнѣе, чѣмъ у обыкновеннаго хлора. Изъ этого слѣдуетъ, что четверть литра кислорода, въ моментъ его образованія, имѣетъ такое же обезцвѣчивающее дѣйствіе, какъ полулитръ хлора, или, говоря другими словами, обезцвѣчивающая способность кислорода in statu nascenti вдвое болѣе подобной же способности хлора.

При дѣйствіи хлористоводородной кислоты хлорноватистый ангидритъ легко разлагается; при этомъ образуются вода и свободный хлоръ.

$$\underset{\text{хлорноватистый ангидритъ.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O} + 2\underset{\text{хлористый водородъ.}}{\left(\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + 2\underset{\text{хлоръ.}}{\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Газообразный хлорноватистый ангидритъ, при слабомъ возвышеніи температуры, разлагается со взрывомъ.

Если нѣтъ надобности имѣть хлорноватистый ангидридъ въ сухомъ видѣ, то можно весьма легко получить его въ видѣ раствора въ водѣ, вливая въ колбу, наполненную хлоромъ, окиси ртути, размѣшанной въ водѣ, и сильно взбалтывая смѣсь.

Растворъ хлорноватистаго ангидрита, будучи приведенъ въ при-

косновеніе съ органическими веществами, нерѣдко дѣйствуетъ такъ, какъ будто въ немъ содержится хлорноватистая кислота, которой на самомъ дѣлѣ въ немъ, однако, нѣтъ. Очень вѣроятно, что въ этомъ случаѣ органическое вещество заставляетъ хлорноватистый ангидритъ вступить съ водою въ реакцію. При дѣйствіи на этиленъ напр. происходитъ реакція, выраженная въ уравненіи:

$$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^{4''} - C^2H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$$

ХЛОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА. ЭТИЛЕНЪ. ХЛОРГИДРИНЪ ГЛИКОЛЯ.

Хлористый ангидритъ Cl^2O^3. Для полученія этого тѣла смѣшиваютъ три части мышьяковистаго ангидрита съ четырьмя частями хлорновато-каліевой соли; смѣсь толкутъ въ порошокъ и приливаютъ столько воды, чтобы образовалось жидкое тѣсто. Къ тѣсту приливаютъ 12 частей азотной кислоты, разведенной 4 ч. воды. Колбу наполняютъ этою смѣсью до самаго горлышка, вставляютъ газоотводную трубку и нагрѣваютъ въ водяной ваннѣ, предварительно обложивъ колбу полотномъ, во избѣжаніе случайностей взрыва.

При этихъ условіяхъ изъ колбы выдѣляется желто-зеленоватый газъ, который даже при—20° не переходитъ въ жидкое состояніе. Этотъ газъ быстро обезцвѣчиваетъ красильныя вещества; плотность его =2,646.

Хлористый ангидридъ растворяется въ водѣ, образуя жидкость золотисто-желтаго цвѣта.

Съ основаніями онъ вступаетъ въ соединенія, образуя соли:

$$Cl^2O^3 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2O\\K\end{matrix}\right\}O\right)$$

ХЛОРИСТЫЙ АНГИДРИТЪ. ѢДКОЕ КАЛИ. ВОДА. КАЛІЕВАЯ СОЛЬ ХЛОРИСТОЙ КИСЛОТЫ.

Пары хлористаго ангидрита при нагрѣваніи до 60°, равно въ прикосковеніи съ сѣрою, селеномъ, теллуромъ, іодомъ, фосфоромъ, мышьякомъ и другими легко окисляющимися тѣлами, разлагаются со слабымъ взрывомъ.

Ртуть также разлагаетъ хлористый ангидритъ, между тѣмъ какъ другіе металлы на него не дѣйствуютъ.

Во время добыванія этого тѣла азотная кислота сначала дѣйствуетъ на хлорновато-каліевую соль, образуя хлорноватую кислоту и азотно-каліевую соль. Хлорноватая кислота, по мѣрѣ ея образованія, дѣйствуетъ на мышьяковистый ангидритъ, превращая его въ мышья-

ковую кислоту, между тѣмъ какъ сама переходитъ въ хлористый ангидритъ:

$$1)\quad \left.\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}NO^2\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}ClO^2\\H\end{matrix}\right\}O$$

хлорновато-каліевая соль. азотная кислота. азотнокаліевая соль. хлорноватая кислота.

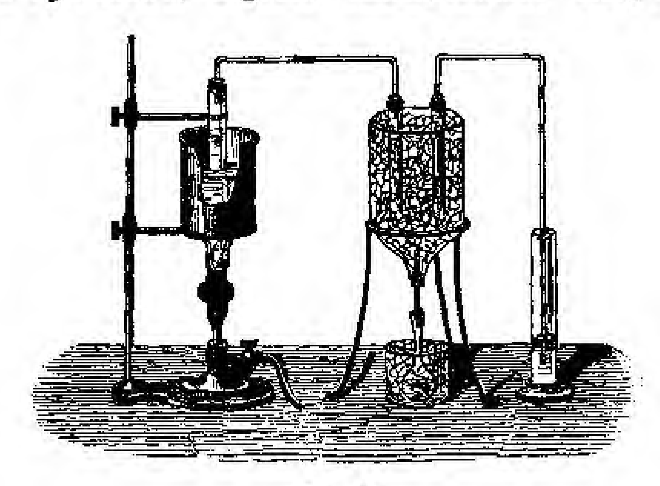
$$2)\ 2\left(\left.\begin{matrix}ClO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}As'''\\As'''\end{matrix}\right\}O^3 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}As'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$$

хлорноватая кислота. мышьяковистый ангидритъ. вода. мышьяковая кислота.

$$+ \left.\begin{matrix}ClO\\ClO\end{matrix}\right\}O$$

хлористый ангидритъ.

Хлористоватый ангидритъ ClO^2. Чтобы получить этотъ ангидритъ, осторожно нагрѣваютъ въ водяной ваннѣ трубку, закрытую съ одного конца и содержащую смѣсь сѣрной кислоты съ сплавленной хлорновато-каліевой солью, разбитой на довольно крупные куски. При помощи газоотводной трубки проводятъ образующійся газообразный ангидритъ въ пріемникъ, хорошо охлажденный. Нагрѣваніе трубки



Фиг. 5.

должно произвести весьма осторожно; кромѣ того, необходимо наблюдать, чтобы уровень воды въ ваннѣ былъ ниже поверхности жидкости въ трубкѣ, иначе газъ можетъ произвести взрывъ. Во время смѣшиванія бертолетовой соли съ сѣрной кислотою нужно трубку охлаждать.

Реакція образованія хлористоватаго ангидрита представлена въ уравненіи:

$$3\left(\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2 = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}ClO^3\\K\end{matrix}\Big\}O +$$

хлорновато-калiевая соль. сѣрная кислота. вода. хлорнокалiевая соль.

$$+ 2\,ClO^2 + \begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2$$

хлористоватый ангидритъ. сѣрнокалiевая соль.

Хлористоватый ангидритъ, при обыкновенной температурѣ, есть желтый газъ, который превращается при 20° въ красную жидкость. Онъ легко даже въ жидкомъ состоянiи разлагается съ ужаснымъ взрывомъ. Плотность газообразнаго ангидрита = 2,315.

Хлористоватый ангидритъ растворимъ въ водѣ; ртуть легко разлагаетъ его, а основанiя, вступая съ нимъ въ реакцiю, образуютъ смѣсь солей хлористой и хлорноватой кислотъ.

$$2\,ClO^2 + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = \begin{matrix}ClO\\K\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$$

хлористоватый ангидритъ. ѣдкое кали. калiевая соль хлористой кислоты. хлорновато-калiевая соль. вода.

Эта реакцiя устанавливаетъ аналогiю между хлористоватымъ ангидритомъ (хлористоватою окисью) и азотноватою окисью NO^2, которая дѣйствiемъ основанiй также превращается въ смѣсь солей азотистой и азотной кислотъ.

Хлорноватая кислота $ClHO^3$. Для полученiя этой кислоты въ чистомъ видѣ къ раствору хлорноватокалiевой соли приливаютъ кремнефтористоводородной кислоты въ избыткѣ; въ жидкости образуется студенистый осадокъ кремнефтористаго калiя, а въ растворѣ остается хлорноватая кислота.

Кремнефтористую кислоту приливаютъ въ избыткѣ, потому что образующiйся въ жидкости осадокъ кремнефтористаго калiя до того прозраченъ, что его трудно отличить отъ жидкости и, слѣдовательно, трудно опредѣлить мгновенiе, когда осадился весь калiй.

Отцѣженная жидкость содержитъ, слѣд., смѣсь хлорноватой кислоты съ кислотою кремнефтористоводородною; ее насыщаютъ ѣдкимъ баритомъ, который превращаетъ обѣ кислоты въ соли барiя. Кремнефтористый барiй, по мѣрѣ образованiя, осаждается изъ жидкости, между тѣмъ какъ хлорноватобарiевая соль остается въ растворѣ. Жидкость процѣживаютъ и разлагаютъ заключающуюся въ ней хлорноватобарiевую соль сѣрною кислотою. Кислоту должно приливать по каплѣ, пока не будетъ болѣе образоваться осадка. Потомъ процѣживаютъ чрезъ гор-

ный ледъ и сгущаютъ жидкость подъ колоколомъ пневматической машины.

Дѣйствіе сѣрной кислоты на хлорноватобаріевую соль видно изъ уравненія:

$$\left.\begin{matrix}ClO^2\\ClO^2\end{matrix}\right\}Ba'' + SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = SO^{2''}\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ba''\Big) + 2\left(\begin{matrix}ClO^2\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$$

хлорновато-баріевая соль. — сѣрная кислота. — сѣрнобаріевая соль. — хлорноватая кислота.

Растворъ хлорноватой кислоты, сгущенный подъ колоколомъ воздушнаго насоса, представляетъ жидкость сиропообразную; онъ желтоватаго цвѣта, потому что всегда содержитъ въ примѣси свободный хлоръ, происходящій отъ разложенія кислоты.

При 40° хлорноватая кислота разлагается на хлорную кислоту и на хлористый ангидритъ; при кипяченіи процессъ разложенія идетъ полнѣе: образуется хлорная кислота, и отдѣляются хлоръ и кислородъ въ свободномъ состояніи.

Процессъ разложенія при 40°.

$$4\left(\begin{matrix}ClO^2\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = \left.\begin{matrix}ClO\\ClO\end{matrix}\right]O + 2\left(\begin{matrix}ClO^3\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

хлорноватая кислота — хлористый ангидритъ. — хлорная кислота. — вода.

Процессъ разложенія при температурѣ кипяченія:

$$8\left(\begin{matrix}ClO^2\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 4\left(\begin{matrix}ClO^3\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + 3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big) + 2\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)$$

хлорноватая кислота. — хлорная кислота. — вода. — кислородъ. — хлоръ.

Лакмусовая бумажка сначала окрашивается хлорноватою кислотою въ красный цвѣтъ, но потомъ обезцвѣчивается окисляясь.

Хлорноватая кислота весьма непостоянна и принадлежитъ поэтому къ числу сильныхъ окисляющихъ веществъ. Если на бумажку налить нѣсколько капель крѣпкой хлорноватой кислоты и потомъ слегка подогрѣть, то бумажка вспыхиваетъ и горитъ, разбрасывая искры. Крѣпкій спиртъ загорается отъ прикосновенія съ этою кислотою. Отъ дѣйствія сѣрнистаго водорода она превращается въ хлористоводородную кислоту, между тѣмъ какъ сѣра переходитъ въ свободное состояніе.

Словомъ, всѣ вещества, имѣющія сильное сродство къ кислороду, производятъ разложеніе хлорноватой кислоты.

$$2\left(\begin{matrix}ClO^2\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}S\right) = 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + 3\left(\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\Big\}\right) + 6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

хлорноватая кислота. сѣрнистый водородъ. хлористый водородъ. сѣра. вода.

Хлорная кислота $ClHO^4$. Чтобы приготовить эту кислоту, подвергають перегонкѣ смѣсь изъ одной части хлорноватокаліевой соли и четырехъ частей сѣрной кислоты. Когда перегоняющіяся капли въ пріемникѣ болѣе не отвердѣвають, останавливаютъ операцію: въ ретортѣ окажется сѣрнокаліевая соль, а въ пріемникѣ хлорная кислота, соединенная съ кристаллизаціонною водою.

$$8\left(\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\Big\}O\right) + 4\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) = 4\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) +$$

хлорновато-каліевая соль. сѣрная кислота. сѣрнокаліевая соль.

$$+ 4\left(\begin{matrix}ClO^3\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + 3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}\right)$$

хлорная кислота. вода. хлоръ. кислородъ.

Кристаллы водной хлорной кислоты превращаются, при нагрѣваніи въ ретортѣ до 110°, въ бѣлые пары, которые въ пріемникѣ сгущаются въ подвижную желтоватую жидкость. Послѣ повторенной перегонки, при умѣренномъ жарѣ, можно получить совершенно безцвѣтную жидкость.

Если продолжать перегонку съ цѣлью превращенія всей массы кристалловъ въ парообразное состояніе, то чрезъ нѣкоторое время замѣчается возвышеніе температуры до 200°. При этой температурѣ перегоняется маслообразная жидкость, которая, будучи примѣшена къ жидкости подвижной, превращаетъ ее снова въ кристаллы.

Подвижная жидкость, кипящая при 110°, представляетъ собою нормальную хлорную кислоту $ClHO^4$. Ее должно сохранять въ запаянномъ сосудѣ, такъ какъ она весьма легко притягиваетъ влажность изъ воздуха и взрываетъ.

Нормальная хлорная кислота имѣетъ при 15,5° плотность = 1,782. Пары ея безцвѣтны и прозрачны; отъ прикосновенія съ воздухомъ они превращаются въ густой бѣлый дымъ, соединяясь съ водяными парами воздуха.

Если вливать хлорную кислоту по каплѣ въ воду, то слышно шипѣніе, и въ жидкости замѣчается возвышеніе температуры. Одна

капля этой кислоты, брошенная на бумагу или дерево, немедленно взрываетъ съ отдѣленiемъ свѣта; особенно силенъ взрывъ, происходящiй при дѣйствiи древеснаго угля на эту кислоту.

Нормальная хлорная кислота взрываетъ, если смѣшивать ее съ безводнымъ эѳиромъ. Со спиртомъ она мѣшается совершенно спокойно, но смѣсь нагрѣвается сама собою, причемъ изъ нея отгоняется эѳиръ.

Приведенная въ прикосновенiе съ кожею, хлорная кислота образуетъ нарывы, весьма трудно излечимые.

При нагрѣванiи хлорная кислота разлагается; вода, образующаяся при этомъ, соединяется съ тою частью кислоты, которая еще не успѣла разложиться, и превращаетъ ее въ твердую кристаллическую массу. При дальнѣйшемъ возвышенiи температуры обыкновенно происходитъ взрывъ.

Хлорная кислота внезапно разлагается даже въ темнотѣ; трубки, въ которыхъ она заключается, чрезъ нѣкоторое время разлетаются со взрывомъ.

Если прилить воды къ нормальной хлорной кислотѣ, то жидкость нагрѣвается, и масса при охлажденiи кристаллизуется. Кристаллы, полученные этимъ путемъ, представляютъ собою соединенiе нормальной кислоты съ одною частицею воды; составъ ихъ выражается формулою $ClHO^4 + aq$. Кристаллы эти на воздухѣ расплываются; при 50^0 они плавятся. Плотность ихъ въ расплавленномъ состоянiи $= 1,811$.

Эти кристаллы до послѣдняго времени принимались химиками за ангидритъ хлорной кислоты.

Если расплавленные кристаллы подвергнуть болѣе высокой температурѣ, то выдѣляются пары нормальной хлорной кислоты, а въ ретортѣ остается гидратъ, содержащiй болѣе одной частицы воды.

Когда болѣе не отдѣляется хлорной кислоты, и температура жидкости, заключающейся въ ретортѣ, возвысилась до 203^0, то продолжаютъ перегонку и собираютъ въ отдѣльномъ прiемникѣ переходящую маслообразную жидкость, очень похожую на сѣрную кислоту. Эта жидкость содержитъ 71,6 проц. $ClHO^4$ и, повидимому, соотвѣтствуетъ формулѣ $(ClHO^4)^5 + 11$ aq. Болѣе простая формула $ClHO^4 + 2$ aq требуетъ $73,63\%$ нормальной кислоты, вмѣсто $71,6\%$, найденныхъ анализомъ.

Хлорнокалiевая соль весьма трудно растворяется въ водѣ, поэтому хлорная кислота образуетъ въ растворахъ солей калiя осадки.

Ангидритъ хлорной кислоты неизвѣстенъ.

Соединенія брома съ кислородомъ.

Изъ кислородныхъ соединеній брома до сихъ поръ извѣстны: бромноватистая кислота $BrHO$, бромноватистый ангидритъ Br^2O, бромноватая кислота $BrHO^3$ и бромная кислота $BrHO^4$.

Бромноватистая кислота $\left.\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}\right\}O$. Если влить брому въ водный растворъ азотносеребряной соли, то образуется осадокъ бромистаго серебра, а жидкость, находящаяся надъ осадкомъ, имѣетъ способность обезцвѣчивать красильныя вещества. Если подвергнуть эту жидкость перегонкѣ, подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ, то она разлагается, отдѣляя свободный бромъ; но если произвесть перегонку въ безвоздушномъ пространствѣ, то образуется весьма подвижная жидкость, обезцвѣчивающая органическія красильныя вещества. Это соединеніе получается также при взбалтываніи брома съ водою, въ которой размѣшана окись серебра. Но если взять окиси серебра въ избыткѣ и взбалтывать слишкомъ продолжительно, то образуется бромистое серебро, отдѣляется свободный кислородъ и жидкость теряетъ способность обезцвѣчиванія.

$$\underset{\text{бромноватистый ангидритъ.}}{Br^2O} + \underset{\text{окись серебра,}}{Ag^2O} = 2\underset{\text{бромистое серебро.}}{\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{кислородъ.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}}$$

Это двойное разложеніе есть непремѣнное слѣдствіе сродства атомовъ кислорода между собою и сродства брома къ серебру.

Неизвѣстно, есть ли тѣло, заключающееся въ приготовленной нами обезцвѣчивающей жидкости, бромноватистый ангидритъ Br^2O или бромноватистая кислота $BrHO$? Путемъ опыта рѣшить этотъ вопросъ въ настоящее время нельзя, потому что не удалось отдѣлить это соединеніе брома отъ сопровождающаго его избытка воды. Взявъ въ разсужденіе растворенность его въ водѣ, можно бы принять его за бромноватистую кислоту $BrHO$. Но если вспомнить, что хлорноватистый ангидритъ просто растворяется въ водѣ, не образуя гидрата, то слѣдуетъ, основываясь на химической аналогіи, смотрѣть на это тѣло, какъ на бромноватистый ангидритъ.

Бромноватая кислота $\left.\begin{matrix}BrO^2\\H\end{matrix}\right\}O$. Если приливать бромъ, капля по каплѣ, къ крѣпкому раствору ѣдкаго кали, то образуется смѣсь бромистаго калія съ бромноватокаліевою солью. Бромноватый калій

въ водѣ весьма мало растворяется и осаждается поэтому при охлажденіи жидкости въ видѣ мелкихъ кристалловъ.

$$6\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 3\left(\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\Big\}\right) = 5\left(\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\Big|\right) + \begin{matrix}BrO^2\\K\end{matrix}\Big\}O + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

ѣдкое кали. бромъ. бромистый калій. бромноватокаліевая соль. вода.

Кислоту извлекаютъ изъ бромноватокаліевой соли совершенно такъ же, какъ хлорноватую кислоту изъ соли хлорноватокаліевой.

По свойствамъ бромноватая кислота совершенно похожа на кислоту хлорноватую; она только нѣсколько постояннѣе послѣдней и можетъ выдерживать температуру въ 30° не разлагаясь.

Бромная кислота. $\begin{matrix}BrO^3\\H\end{matrix}\Big\}O$. Эта кислота недавно была получена г. Кеммереромъ, при дѣйствіи брома на хлорную кислоту. Хлоръ просто вытѣсняется бромомъ.

$$2\left(\begin{matrix}ClO^3\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\Big| = \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\Big\} + 2\left(\begin{matrix}BrO^3\\H\end{matrix}\Big|O\right)$$

хлорная кислота. бромъ. хлоръ. бромная кислота.

Послѣ выпариванія въ водяной ваннѣ, растворъ бромной кислоты получается въ видѣ сиропообразной массы, на которую сѣрнистый водородъ, хлористый водородъ и сѣрнистый ангидритъ никакого дѣйствія не оказываютъ.

Бромная кислота, какъ и хлорная, производитъ съ солями калія осадки бѣлаго цвѣта. Бромнокаліевая соль, впрочемъ, въ водѣ нѣсколько легче растворяется, чѣмъ соль хлорнокаліевая.

Кислородныя соединенія іода.

Соли іодноватистой кислоты $\begin{matrix}J\\M'\end{matrix}\Big\}O$ мало изслѣдованы; лучше изслѣдованы: іодноватый ангидритъ и соотвѣтствующая ему кислота JH^3O^4 и кислота іодная JH^3O^5.

Соли іодноватистой кислоты. $\begin{matrix}J\\M'\end{matrix}\Big\}O$. Онѣ образуются при раствореніи трехъхлористаго іода JCl^3 въ ѣдкихъ щелочахъ или углещелочныхъ соляхъ; но могутъ существовать только въ присутствіи свободнаго іода. Если удалить іодъ, то соли іодноватистой кислоты немедленно разлагаются.

Іодноватый ангидритъ J^2O^5 и іодноватая кислота $\left.\begin{matrix}JO'''\\H^3\end{matrix}\right\} O^6$.

Если кипятить одну часть іода съ пятью частями дымящейся азотной кислоты и охладить жидкость, когда весь іодъ растворится, то выдѣляется іодноватая кислота въ видѣ кристаллическаго осадка.

Или пропускаютъ хлоръ чрезъ воду, въ которой плаваетъ іодъ; послѣ растворенія іода, жидкость выпариваютъ и кристаллизуютъ.

$$\left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\} + 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O\right) + 5\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}JO^2\\H\end{matrix}\right\} O\right) + 10\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

іодъ. вода. хлоръ. 1-й ангидритъ іодноватой кислоты. хлористый водородъ.

Можно, наконецъ, получить іодноватую кислоту, осаждая горячій растворъ іодноватокаліевой соли кипящимъ растворомъ хлористаго барія и разлагая осадокъ сѣрною кислотою.

Іодноватокаліевая соль, необходимая для этого опыта, добывается, какъ соотвѣтствующая соль бромноватой кислоты. Удобнѣе, однако, приготовить ее при кипяченіи смѣси изъ 75 гр. хлорноватокаліевой соли, 80 гр. іода, 1 гр. азотной кислоты и 400 гр. воды, пока прекратится отдѣленіе хлора.

При нагрѣваніи этой смѣси азотная кислота сначала приводитъ нѣкоторое количество хлорноватой кислоты въ свободное состояніе:

$$\left.\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\} O = \left(\left.\begin{matrix}NO^2\\K\end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix}ClO^2\\H\end{matrix}\right\} O$$

хлорноватокаліевая соль. азотная кислота. азотнокаліевая соль. хлорноватая кислота.

Іодъ дѣйствуетъ на эту кислоту, вытѣсняя изъ нея хлоръ и превращая ее въ іодноватую кислоту.

$$2\left(\left.\begin{matrix}ClO^2\\H\end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}JO^2\\H\end{matrix}\right\} O\right) + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$$

хлорноватая кислота. іодъ. іодноватая кислота. хлоръ.

Іодноватая кислота, или скорѣе первый ангидритъ ея, реагируетъ на другую часть хлорноватокаліевой соли, образуя: іодноватый калій и хлорноватую кислоту.

$$\left.\begin{matrix}JO^2\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}ClO^2\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}JO^2\\K\end{matrix}\right\} O$$

1-й ангидритъ іодноватой кислоты. хлорноватокаліевая соль. хлорноватая кислота. іодноватый калій.

Эта часть хлорноватой кислоты также превращается іодомъ въ іодноватую, и рядъ этихъ двойныхъ разложеній возобновляется до тѣхъ

поръ, пока вся хлорноватокаліевая соль превратилась въ соль іодноватокаліевую.

При охлажденіи крѣпкаго раствора іодноватой кислоты, выдѣляются изъ нея кристаллы, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ первому ангидриту іодноватой кислоты $\left.\begin{matrix}JO^2\\H\end{matrix}\right\}O$. Изъ раствора этихъ кристалловъ въ сѣрной кислотѣ, разведенной четырьмя частицами воды, осаждается бѣлый порошокъ $\left.\begin{matrix}JO^2\\H\end{matrix}\right|O$.

Первый ангидритъ іодноватой кислоты, продолжительно нагрѣваемый при температурѣ 130°, превращается въ ангидритъ J^3HO^8 неизвѣстной трехіодноватой кислоты $J^3H^3O^{10}$.

Составъ этого ангидрита можно выразить раціональною формулою:

$$\begin{array}{l} J\left\{\begin{matrix}O\\ \\ \end{matrix}\right. \\ \quad \left.\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\} \\ J\left|OH\right. \\ \quad \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} \\ J\left\{\begin{matrix} \\ O,\end{matrix}\right. \end{array}$$

а соотвѣтствующую ей нормальную кислоту подобною же формулою, въ которой каждый изъ двухъ крайнихъ атомовъ O замѣщенъ двумя частицами гидроксила.

При 170° іодноватая кислота превращается въ ангидритъ J^2O^5.

Въ безводномъ спиртѣ іодноватая кислота и ангидриты ея не растворяются.

Іодноватая кислота растворяется въ водѣ, окрашиваетъ лакмусъ въ красный цвѣтъ и черезъ нѣкоторое время совершенно обезцвѣчиваетъ его; при температурѣ, близкой къ красному каленію, она разлагается на іодъ и кислородъ, не превращаясь въ кислоту іодную.

Іодноватая кислота принадлежитъ къ числу окисляющихъ средствъ; дѣйствіемъ сѣрнистаго водорода или сѣрнистаго ангидрита она раскисляется, выдѣляя свободный іодъ.

$$2\left(\left.\begin{matrix}JO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 5SO^2 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\} + 5\left(\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\right)$$

1-ый ангидритъ іодноватой кислоты. — сѣрнистый ангидритъ. — вода. — іодъ. — сѣрная кислота.

Въ прикосновеніи съ хлористоводородною кислотою іодноватый ангидритъ разлагается съ отдѣленіемъ хлора:

$$J^2O^5 + 10\begin{pmatrix}H\\Cl\end{pmatrix} = \begin{matrix}J\\J\end{matrix} + 5\begin{pmatrix}Cl\\Cl\end{pmatrix} + 5\begin{pmatrix}H\\H\end{pmatrix}O$$

іодноватый ангидритъ. хлористый водородъ. іодъ. хлоръ. вода.

Іодная кислота JH^3O^5. Она получается, какъ бромная кислота, т. е. при дѣйствіи іода на хлорную кислоту. Можно ее получить еще и другимъ способомъ.

Пропускаютъ хлоръ въ кипящій растворъ іодноватонатріевой соли, къ которому прибавленъ натръ; если потомъ жидкость охладить, то изъ нея осаждается іоднонатріевая соль въ видѣ шелковистыхъ чешуекъ.

Осадокъ растворяютъ въ азотной кислотѣ и къ раствору приливаютъ азотносеребряной соли, тогда изъ жидкости осаждается іодносеребряная соль, составъ которой выражается формулою:

$$J'''\begin{cases}OAg\\O\\OH\\O\\OAg\end{cases} + 2\,aq.$$

Эта соль растворяется въ кипящей азотной кислотѣ; при охлажденіи изъ этого раствора осаждаются кристаллы $JAgO^4$.

При дѣйствіи холодной воды кристаллы эти превращаются въ двусеребряную соль іодной кислоты $JHAg^2O^5$, которая осаждается, и въ свободную іодную кислоту, которая остается въ растворѣ.

$$2\,JAgO^4 + 4\,H^2O = JAg^2HO^5 + 2\,aq. + JH^3O^5$$

іодносеребряная соль. вода. двусеребряная соль іодной кислоты. іодная кислота.

Изъ вышеприведенныхъ реакцій видно, что іодная кислота трехатомна и должна выражаться формулою JH^3O^5. Кислота JHO^4, неполученная въ отдѣльномъ видѣ, есть первый ангидритъ нормальной іодной кислоты; нѣкоторыя изъ солей этого ангидрита добыты и изслѣдованы.

Кристаллы іодной кислоты JH^3O^5 содержатъ двѣ частицы воды; они плавятся при 130°. При высшей температурѣ (200°) они сначала теряютъ кристаллизаціонную воду, потомъ разлагаются на кислородъ и іодноватую кислоту. Кислота эта легко разлагается сѣрнистымъ водородомъ и сѣрнистымъ ангидритомъ.

Съ солями натрія іодная кислота образуетъ осадокъ іоднонатріевой соли.

Политіоновыя кислоты.

Къ стр. 117. **Дитіоновая кислота** $S^2H^2O^6$. Сквозь воду, въ которой плаваетъ перекись марганца въ видѣ весьма мелкаго порошка, пропускаютъ сѣрнистый ангидритъ; образуются сѣрномарганцовая и дитіономарганцовая соли закиси.

$$SO^2 + MnO^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ Mn''\end{matrix}\right\}O^2$$

сѣрнистый ангидритъ. — перекись марганца. — сѣрномарганцовая соль закиси.

$$2\,SO^2 + MnO^2 = \left.\begin{matrix}S^2O^4\\ Mn''\end{matrix}\right\}O^2$$

сѣрнистый ангидритъ. — перекись марганца. — дитіономарганцовая соль закиси.

Жидкость, содержащую въ растворѣ двѣ эти соли, процѣживаютъ и разлагаютъ растворомъ барита. Марганецъ осаждается въ видѣ гидрата закиси, и образуются сѣрнобаріевая и дитіонобаріевая соли:

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ Mn''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Ba''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ Ba''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Mn''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

сѣрномарганцовая соль закиси. — гидратъ барія. — сѣрнобаріевая соль. — гидратъ закиси марганца.

$$\left.\begin{matrix}S^2O^{4''}\\ Mn''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Ba''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}S^2O^{4''}\\ Ba''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Mn''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

дитіономарганцовая соль закиси. — гидратъ барія. — дитіонобаріевая соль. — гидратъ закиси марганца.

Изъ двухъ этихъ солей сѣрнобаріевая осаждается вмѣстѣ съ водною закисью марганца, а въ процѣженной жидкости заключается только дитіонобаріевая соль. Жидкость сгущаютъ выпариваніемъ и по каплѣ приливаютъ къ ней сѣрной кислоты, пока перестанетъ образоваться въ ней муть. Барій осаждается въ видѣ сѣрнобаріевой соли; между тѣмъ какъ въ растворъ переходитъ свободная дитіоновая кислота.

$$\left.\begin{matrix}S^2O^{4''}\\ Ba''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ Ba''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}S^2O^{4''}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

дитіоновый барій. — сѣрная кислота. — сѣрнобаріевая соль. — дитіоновая кислота.

Процѣженную жидкость выпариваютъ подъ колоколомъ пневматической машины.

Соли дитіоновой кислоты при накаливаніи превращаются въ соли сѣрной кислоты, отдѣляя сѣрнистый ангидритъ.

$$\left.\begin{matrix}S^2O^{4''}\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2 = SO^2 + \left.\begin{matrix}SO^2\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2$$

дитіоновобаріевая соль. сѣрнистый ангидритъ. сѣрноваріевая соль.

Тритіоновая кислота $\left.\begin{matrix}S^3O^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Если въ продолженіе нѣсколькихъ дней обрабатывать сѣрный цвѣтъ растворомъ сѣрнистобаріевой соли, при температурѣ 30°, то образуется тритіоновый барій, изъ котораго тритіоновая кислота вытѣсняется сѣрною кислотою.

Тетратіоновая кислота $\left.\begin{matrix}S^4O^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Эта кислота получается при дѣйствіи іода на растворъ сѣрноватистобаріевой соли.

$$2\left(\left.\begin{matrix}S^2O''\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2\right) + \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\} = Ba''\left\{\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}S^4O^{4''}\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2$$

сѣрноватистобаріевая соль. іодъ. іодистый барій. тетратіоновобаріевая соль.

Изъ жидкости осаждаются кристаллы тетратіоноваго барія; ихъ обмываютъ крѣпкимъ спиртомъ, растворяютъ въ водѣ и осторожно разлагаютъ сѣрною кислотою.

Тетратіоновая кислота довольно постоянна.

Пентатіоновая кислота $\left.\begin{matrix}S^5O^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Чтобы получить эту кислоту, попеременно пропускаютъ сквозь воду струю сѣрнистаго ангидрита и сѣрнистаго водорода. При этомъ осаждается много сѣры, и жидкость получаетъ молочный цвѣтъ, исчезающій при взбалтываніи ея съ мѣдными стружками. Освѣтлѣвшую жидкость насыщаютъ углебаріевою солью и процѣживаютъ; растворъ пентатіоноваго барія осторожно разлагаютъ сѣрною кислотою и выпариваютъ подъ колоколомъ пневматической машины.

Реакція образованія пентатіоновой кислоты представлена въ уравненіи:

$$3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\right) + 4\ SO^2 = S^5O^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$$

сѣрнистый водородъ. сѣрнистый ангидритъ. пентатіоновая кислота. вода. сѣра.

Соли сѣрноватистой кислоты (гипосульфиды). Кромѣ вышеописанныхъ кислотъ, извѣстенъ рядъ солей, называемыхъ гипосульфидами и составленныхъ по формулѣ $S^2M^2O^3$; но кислота $S^2H^2O^3$ и ангидритъ S^2O^2, соотвѣтствующіе этимъ солямъ, до сихъ поръ не получены въ отдѣльномъ видѣ.

Сѣрноватистонатріевая соль (гипосульфидъ натрія). Получается при кипяченіи сѣры съ растворомъ средней сѣрнистонатріевой соли; потомъ жидкость процѣживаютъ и кристаллизуютъ.

$$2\left(\begin{matrix}SO'' \\ Na^2\end{matrix}\right\}O^2\left.\right) + \left.\begin{matrix}S \\ S\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}S^2O'' \\ Na^2\end{matrix}\right\}O^2\left.\right)$$

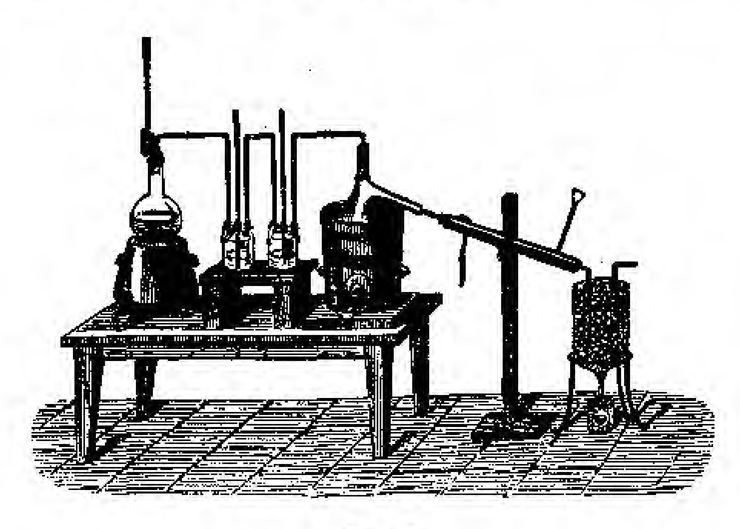
сѣрнистонатріевая соль. — сѣра. — сѣрноватистонатріевая соль.

Гипосульфидъ натрія часто употребляется въ искусствахъ. Въ анатомическихъ театрахъ соль эта нашла приложеніе для сохраненія труповъ.

БОРЪ.

Къ стр. 126. Чтобы имѣть тѣсную смѣсь борнаго ангидрита съ углемъ, необходимую для добыванія хлористаго бора, растираютъ два эти тѣла въ мельчайшій порошокъ и превращаютъ ихъ, при помощи клейстера, въ густое тѣсто. Изъ этого тѣста дѣлаютъ шарики, которые обжигаютъ въ тиглѣ; при этомъ крахмалъ разрушается, и получаются шарики, состоящіе изъ тѣснѣйшей смѣси борнаго ангидрита съ углемъ.

Шарики эти помѣщаютъ въ тубулатную, глиняную реторту, вставленную въ отражательную печь (фиг. 6).



Фиг. 6.

Въ отверстіе (тубулусъ) реторты вставлена фарфоровая трубка, опускающаяся почти до дна ея. Въ верхній несильно нагрѣвающійся конецъ этой трубки (довольно, впрочемъ, длинной) вставляется пробка

съ стеклянною трубкою, необходимою, чтобы привести реторту въ связь съ приборомъ, въ которомъ добывается хлоръ.

Горло реторты находится въ сообщеніи съ холодильникомъ, необходимымъ для сгущенія продукта реакціи.

Когда весь приборъ составленъ, приступаютъ къ накаливанію реторты, заключающей въ себѣ смѣсь борнаго ангидрита съ углемъ, и пропускаютъ сквозь нея струю сухаго хлора, необходимаго для производства хлористаго бора.

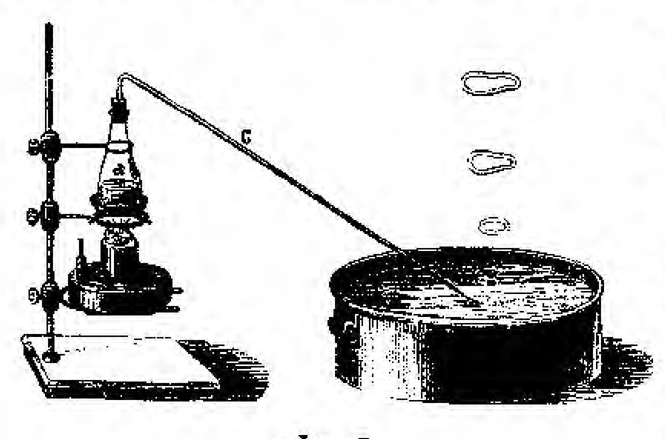
Бромистый боръ, вѣроятно, удастся приготовить подобнымъ же способомъ; до нынѣшняго времени онъ былъ, однако, полученъ только при непосредственномъ дѣйствіи паровъ брома на боръ, накаленный до красна.

Фосфоръ.

Къ стр. 172. До послѣдняго времени красный фосфоръ считали веществомъ, неспособнымъ къ кристаллизаціи. Но съ этимъ взглядомъ теперь слѣдуетъ разстаться, потому что красный фосфоръ, нагрѣваемый въ запаянной трубкѣ, возгоняется до наступленія момента плавленія и осаждается на холодныхъ стѣнкахъ трубки въ видѣ сѣроватыхъ кристалловъ, изоморфныхъ мышьяку. Красный фосфоръ есть, слѣдовательно, то видоизмѣненіе этого элемента, которое соотвѣтствуетъ нормальному мышьяку.

Къ стр. 172. Опишемъ простѣйшій способъ добыванія самозагарающагося фосфористаго водорода.

Небольшую колбочку наполняютъ до $^3/_4$ весьма крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали, бросаютъ въ нее кусочка два фосфора и слабо нагрѣваютъ въ песчаной ваннѣ. Изъ жидкости вскорѣ начинаютъ отдѣляться пузырки газа, которые, въ прикосновеніи съ воздухомъ, немедленно воспламеняются. Когда газъ успѣлъ вытѣснить изъ колбы весь воздухъ, то плотно вставляютъ въ нее газоотводную трубку, погружающуюся другимъ концомъ въ теплую воду пневматической ванны. Эта предосторожность необходима, потому что если рано заткнуть колбу, то отдѣляющійся газъ, въ прикосновеніи съ

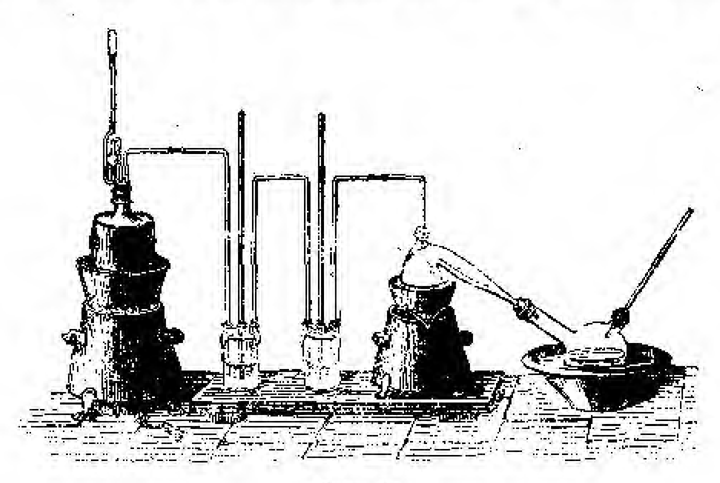


Фиг. 7.

воздухомъ, содержащимся въ колбѣ, можетъ вспыхнуть и разорвать приборъ.

Каждый пузырекъ газа, приходя въ соприкосновенiе съ воздухомъ, воспламеняется и сгорая образуетъ бѣлое кольце, которое, поднимаясь вверхъ, становится шире и шире; при совершенно спокойномъ воздухѣ эти кольца имѣютъ весьма правильное очертанiе.

Къ стр. 175. Для полученiя треххлористаго фосфора PCl^3 нагрѣваютъ фосфоръ въ двугорлой ретортѣ, чрезъ которую проходитъ струя сухаго хлора. Соединенiе хлора съ фосфоромъ сопровождается столь значительнымъ возвышенiемъ температуры, что реторты нерѣдко лопаются; этого можно избѣжать, если насыпать въ реторту слой песку и на него



Фиг. 8.

уже положить нѣсколько кусковъ фосфора. Реторта должна быть нагрѣта почти до точки кипѣнiя фосфора; тогда хлоръ, встрѣчая всегда избытокъ фосфорныхъ паровъ, будетъ образовать только треххлористый фосфоръ, который по мѣрѣ образованiя переходитъ въ охлажденный прiемникъ.

Къ стр. 178. Фосфористый ангидритъ также получается при дѣйствiи треххлористаго фосфора на фосфористую кислоту.

$$PO''' \left| \begin{array}{l} H \\ OH \\ OH \end{array} \right. + P''' \left| \begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ Cl \end{array} \right. = 3HCl + \begin{array}{l} P''' \\ \\ P''' \end{array} \left| \begin{array}{l} O'' \\ O'' \\ O'' \end{array} \right.$$

фосфористая кислота.	треххлористый фосфоръ.	хлористый водородъ	фосфористый ангидритъ.

Къ стр. 178. Многiе химики — противники атомической теорiи — до послѣдняго времени не соглашались выражать составъ пирофосфорной кислоты формулою $P^2H^4O^7$; они упорно придерживались старинной фор-

мулы P^2HO^7, допустивъ $O = 8$. Г. Меншуткину недавно удалось доказать, что формула $P^2H^4O^7$ есть единственно вѣрная.

Дѣйствуя хлористымъ ацетиломъ на фосфорную кислоту, химикъ этотъ получилъ одноацетиловое производное

$$\left.\begin{array}{l} PO'''\left\{\begin{array}{l}H\\OH\end{array}\right. \\ \quad O \\ PO'''\left\{\begin{array}{l}H\\OC^2H^3O\end{array}\right.\end{array}\right\}$$

неизвѣстной пирофосфористой кислоты, составъ которой былъ бы

$$\begin{array}{l} PO'''\left\{\begin{array}{l}H\\OH\end{array}\right. \\ \quad O. \\ PO'''\left\{\begin{array}{l}OH\\H\end{array}\right.\end{array}$$

Образованіе этого производнаго видно изъ уравненія:

$$2\left[PO'''\left\{\begin{array}{l}H\\OH\\OH\end{array}\right.\right] + \left.\begin{array}{r}C^2H^3O\\Cl\end{array}\right\} = \begin{array}{l} PO'''\left\{\begin{array}{l}H\\OH\end{array}\right. \\ \quad O \\ PO'''\left\{\begin{array}{l}OC^2H^3O\\H\end{array}\right.\end{array} +$$

фосфористая кислота. — хлористый ацетилъ. — ацетопирофосфористая кислота.

$$+ \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}H\\Cl\end{array}\right\}$$

вода. — хлористый водородъ

При содѣйствіи окисляющихъ средствъ ацетопирофосфористая кислота соединяется съ одною частицею кислорода и превращается въ кислоту ацетопирофосфорную

$$\left.\begin{array}{l} PO'''\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right. \\ \quad O \\ PO'''\left\{\begin{array}{l}OH\\OC^2H^3O\end{array}\right.\end{array}\right\}$$

, т. е. въ такую пирофосфорную кислоту, въ которой одинъ атомъ водорода замѣщенъ ацетиломъ C^2H^3O. Эта кислота образуетъ рядъ хорошо опредѣленныхъ солей.

Водородъ, заключающійся въ пирофосфорной кислотѣ можетъ быть замѣщаемъ по четвертямъ; это обстоятельство приводитъ насъ къ заключенію, что пирофосфорная кислота содержитъ, по меньшей мѣрѣ, четыре атома этого элемента. Формула этого соединенія, выраженная въ старинныхъ паяхъ, должна быть, слѣдовательно, не PH^2O^7, а $P^2H^4O_{14}$, что соотвѣтствуетъ современному, атомическому выраженію $= P^2H^4O^7$.

Къ стр. 180. **Строеніе кислотъ фосфора.** Каждая изъ трехъ

кислотъ фосфора содержитъ три атома водорода; однако, въ кислотѣ фосфорноватистой только одинъ изъ этихъ атомовъ замѣщается металломъ; въ кислотѣ фосфористой — два атома водорода могутъ замѣщаться металлами, между тѣмъ какъ въ кислотѣ фосфорной къ подобному замѣщенію способны всѣ три атома водорода.

Для поясненія этихъ фактовъ, достаточно допустить, что во всѣхъ этихъ кислотахъ двѣ изъ пяти единицъ сродства, принадлежащихъ фосфору, насыщены кислородомъ, между тѣмъ какъ изъ трехъ остальныхъ единицъ насыщены:

1) въ кислотѣ фосфорноватистой — двѣ водородомъ и одна гидроксиломъ.

2) въ кислотѣ фосфористой — двѣ гидроксиломъ и только одна водородомъ.

3) въ кислотѣ фосфорной — всѣ три насыщены гидроксиломъ.

Только тѣ атомы водорода, которые соединены съ фосфоромъ при посредствѣ кислорода, способны къ металлическому замѣщенію. Въ нижеслѣдующихъ символическихъ изображеніяхъ представлено строеніе кислотъ фосфора:

= PH^3O^2 (кислота фосфорноватистая),

= PH^3O^3 (кислота фосфористая),

= PH^3O^4 (кислота фосфорная).

Этотъ взглядъ на строеніе кислотъ фосфора впервые высказанъ былъ г. Либеномъ (Lieben).

УРАНЪ (Ураній) $\left.\begin{matrix}U^2\\U^2\end{matrix}\right\}$

Вѣсъ атома = 120; вѣроятный вѣсъ частицы = 480.

Къ стр. 194. Чтобы получить уранъ въ чистомъ видѣ прокаливаютъ хлористый уранъ съ каліемъ. Полученную массу выщелачиваютъ водою; въ остаткѣ получается уранъ въ видѣ темносѣраго порошка, частью спекшагося.

При накаливаніи до-красна въ тиглѣ, подъ слоемъ хлористаго натрія, уранъ превращается въ твердую, нѣсколько ковкую массу, желтоватобѣлаго цвѣта. Въ этомъ видѣ онъ имѣетъ плотность $= 18{,}4$ и желтѣетъ отъ соприкосновенія съ воздухомъ.

Въ хлорномъ газѣ порошковатый уранъ горитъ; при температурѣ кипѣнія сѣры онъ соединяется съ этимъ элементомъ съ отдѣленіемъ свѣта.

Въ слабыхъ кислотахъ уранъ растворяется съ отдѣленіемъ водороднаго газа; эти растворы отличаются зеленымъ цвѣтомъ, если кислота–растворитель не принадлежитъ къ окисляющимъ веществамъ.

При нагрѣваніи уранъ горитъ на воздухѣ съ сильнымъ блескомъ.

Уранъ образуетъ съ кислородомъ нѣсколько соединеній, изъ которыхъ особенно замѣчательны: закись урана UO и окись урана U^2O^3. Оба эти тѣла имѣютъ отправленія основныхъ ангидритовъ; окись урана, кромѣ того, въ нѣкоторыхъ случаяхъ показываетъ свойства кислотныхъ ангидритовъ. Каждый изъ этихъ окисловъ образуетъ рядъ солей; окись урана, кромѣ того, образуетъ соединенія, которыя можно назвать уранатами.

Мы займемся изученіемъ свойствъ окиси урана, потому что только это изъ соединеній урана замѣчательно въ теоретическомъ отношеніи.

Окись урана U^2O^3. Минералъ, встрѣчающійся главнымъ образомъ въ Богеміи и извѣстный подъ названіемъ урановой смолки (смоляной обманки, **Pechblende**), состоитъ изъ нечистыхъ окисловъ урана.

При нагрѣваніи этого минерала съ азотною кислотою получается желтая жидкость, содержащая азотноурановую соль. Жидкость эту выпариваютъ до-суха и остатокъ обрабатываютъ эѳиромъ, который растворяетъ азотноурановую соль, между тѣмъ какъ примѣси, ее сопровождающія, въ растворъ не переходятъ. Изъ эѳирнаго раствора получаютъ чистую соль, если дать ему спокойно испариться на воздухѣ.

При накаливаніи до 250^0 азотноурановая соль разлагается, превращаясь въ окись U^2O^3.

Выпаривая спиртовой растворъ азотноурановой соли до–суха и промывая водою остатокъ отъ сильной реакціи, замѣчаемой подъ конецъ операціи, г. Малагути получилъ урановый гидратъ $\left.\begin{matrix}UO\\H\end{matrix}\right\}O$, представляющій собою первый ангидритъ неизвѣстнаго нормальнаго гидрата $\left.\begin{matrix}U'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$.

Всѣ соли урана происходятъ отъ этого перваго ангидрита путемъ замѣщенія H кислотнымъ радикаломъ; общая формула ихъ $\left.\begin{matrix}UO\\R\end{matrix}\right\}O$.

Соли состава $\left.\begin{matrix}U'''\\R^3\end{matrix}\right\}O^3$, которыя происходятъ отъ гидрата $\left.\begin{matrix}U'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$, до сихъ поръ еще не получены.

Вышеописанные факты, совершенно аналогическіе явленіямъ, съ которыми мы познакомились, изучая химическую исторію сурьмы, только на первый взглядъ поражаютъ своею исключительностью. Намъ извѣстно, что каждому основному или кислому гидрату, заключающему болѣе двухъ атомовъ водорода, соотвѣтствуетъ ангидритъ, имѣющій также отправленія кислотныхъ основаній и способный, слѣдовательно, къ образованію солей. Для нѣкоторыхъ элементовъ нормальный гидратъ принадлежитъ къ соединеніямъ наиболѣе постояннымъ; въ такомъ случаѣ важнѣйшія соли покажутъ строеніе, аналогическое этому гидрату. Положимъ, что возможно получить также соединенія, соотвѣтствующія ангидритамъ; однако эти соединенія отличаются постояннымъ стремленіемъ превратиться въ соли нормальныхъ гидратовъ.

Съ другой стороны есть и такіе элементы, наиболѣе постоянныя соединенія которыхъ показываютъ характеръ ангидритовъ. Въ такомъ случаѣ соли также представляютъ собою производныя отъ ангидритовъ, и если, положимъ удастся, при нѣкоторыхъ условіяхъ, добыть соль, соотвѣтствующую нормальному гидрату, то эта соль непремѣнно отличается непостоянствомъ и будетъ стремиться возвратиться къ типу ангидрита.

Хорошій примѣръ постоянства нормальныхъ гидратовъ представляютъ фосфорная кислота и соли ея; примѣры же особеннаго постоянства ангидритовъ и ихъ производныхъ мы видимъ въ соляхъ урана и сурьмы.

Въ недавнемъ прошломъ, когда понятія объ атомности еще не существовало, когда современныя химическія воззрѣнія еще не успѣли выработаться, химики объясняли себѣ образованіе солей совершенно другимъ образомъ. Они увѣряли, что всѣ тѣла, въ природѣ существующія, произошли отъ взаимнаго насыщенія двухъ составныхъ частей, простыхъ или сложныхъ, одаренныхъ противоположною электрическою полярностью.

Въ кислородныхъ соляхъ, напримѣръ, допускалось отдѣльное существованіе двухъ различныхъ кислородныхъ группъ, изъ которыхъ одна называлась основаніемъ, а другая кислотою. Эта теорія извѣстна въ исторіи науки подъ именемъ дуалистической.

На основаніи этой теоріи должно писать формулу сѣрнокаліевой соли $\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\right)$ такимъ образомъ: K^2O, SO^3, допустивъ въ этой соли отдѣльное и совершенно самостоятельное существованіе двухъ группъ,

одна изъ которыхъ, именно KO^2 (основный ангидритъ) называлась основаніемъ, а другая SO^3 (кислотный ангидритъ) — кислотою. Соединенія, которыя въ современной химіи называются нормальными кислотами или нормальными основаніями, принимались дуалистами за соединенія кислотъ или основаній съ водою. Сѣрная кислота, напримѣръ, изображалась у нихъ формулою SO^3,H^2O, ѣдкое кали—формулою K^2O,H^2O. Для этого имъ весьма часто приходилось писать формулы двойныя въ сравненіи съ болѣе точными и простыми частичными формулами, употребляемыми современными химиками, или принять за пай (эквивалентъ) числа, которыя вдвое меньше современныхъ нашихъ атомныхъ вѣсовъ. Формулу азотной кислоты NHO^3 дуалисты должны были писать $N^2O^5, H^2O = N^2H^2O^6$, т. е. формулою двойною противъ дѣйствительной (NHO^3), или выраженіемъ NO^5, HO, въ которомъ допускалось $O = 8$, между тѣмъ какъ на самомъ дѣлѣ атомный вѣсъ кислорода $= 16$. Между многочисленными причинами, заставившими химиковъ оставить дуалистическую теорію, вышеприведенная принадлежитъ къ числу важнѣйшихъ. Дуалистическая теорія не могла болѣе удержаться, потому что она находится въ противорѣчіи съ частичными и атомными вѣсами, принимаемыми химиками.

Если мы имѣемъ основной ангидритъ, содержащій нѣсколько атомовъ кислорода, то, опираясь на результаты нынѣшней науки, мы въ правѣ заключить, что этому ангидриту соотвѣтствуетъ предѣльный гидратъ, нерѣдко даже еще и другіе ангидриты, также содержащіе водородъ; предѣльные гидраты и соли, отъ него происходящія, мы назовемъ нормальными гидратами и нормальными солями, чтобы отличить эти тѣла отъ остальныхъ, принадлежащихъ къ ангидритамъ.

Далѣе намъ извѣстно, что элементы съ нечетною атомностью, соединенные съ кислородомъ, образуютъ гидраты путемъ обмѣннаго разложенія, и что эти гидраты содержатъ столько частицъ гидроксила, сколько кислорода заключается въ окиси, и ежели атомность элемента четная, то гидратъ образуется путемъ непосредственнаго соединенія и содержитъ столько двойныхъ частицъ гидроксила, сколько кислорода заключается въ окиси.

$$\left.\begin{matrix}Au'''\\Au'''\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(Au'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.\right)$$

окись золота. вода. гидратъ золота.

$$Ba''O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = Ba''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

окись барія. вода. гидратъ барія.

Но извѣстно, что нормальныя соли образуются путемъ замѣщенія типическаго водорода нормальныхъ основаній кислотными радикалами; изъ этого слѣдуетъ, что между количествомъ кислорода, заключающагося въ основныхъ окислахъ, и количествомъ кислотныхъ радикаловъ, заключающихся въ среднихъ нормальныхъ соляхъ, отъ этихъ окисловъ происходящихъ, существуетъ опредѣленное отношеніе.

Нормальныя среднія соли, образовавшіяся изъ окисловъ, содержащихъ элементы съ нечетною атомностью, заключаютъ въ себѣ радикалъ одноатомной кислоты такое число разъ, сколько атомовъ кислорода заключается въ соотвѣтствующемъ окислѣ; между тѣмъ какъ среднія соли основныхъ окисловъ, содержащихъ элементы съ четною атомностью, заключаютъ въ себѣ кислотнаго радикала въ количествѣ, вдвое больше противъ числа атомовъ кислорода въ основаніи.

K^2O	$KONO^2$
окись калія.	азотнокаліевая соль.
$Ba''O$	$Ba''\begin{cases}ONO^2\\ONO^2\end{cases}$
окись барія.	азотнобаріевая соль.

Для дуалистовъ этого различія въ строеніи солей, заключающихъ элементы съ атомностью четною или нечетною, не существовало. Не имѣя понятія объ атомности, они то увеличивали, то уменьшали формулу на два, чтобы придать своимъ выраженіямъ нѣкоторое однообразіе.

Составъ солей, выбранныхъ нами для примѣра, выражался дуалистами слѣдующимъ образомъ:

K^2O	K^2O,N^2O^5
окись калія.	азотнокислое кали.
BaO	BaO,N^2O^5
окись барія.	азотнокислый баритъ.

Или

KO	KO,NO^5
окись калія.	азотнокислое кали.
BaO	BaO,NO^5
окись барія.	азотнокислый баритъ.

Въ послѣднемъ случаѣ $O=8$ и $Ba=68,5$, вмѣсто $O=16$ и $Ba=137$.

Разсматривая эти формулы, легко замѣтить, что количество кислоты въ средней нормальной соли всегда равно количеству атомовъ кислорода, заключающагося въ основаніи. Изъ подобнаго рода наблюденій выведенъ былъ законъ Рихтера, что въ нормальныхъ среднихъ соляхъ существуетъ опредѣленное отношеніе между количествомъ заключающейся въ нихъ кислоты и количествомъ кислорода въ основаніи.

Берцеліусъ точнѣе выразилъ этотъ законъ, формулируя его такъ: въ среднихъ соляхъ одного рода существуетъ постоянное отношеніе между количествомъ кислорода въ кислотѣ и количествомъ кислорода въ основаніи.

Азотнокаліевая соль наприм. выражалась дуалистами формулою $KONO^5$, въ которой количество кислорода въ кислотѣ относится къ количеству кислорода въ основаніи, какъ 5 : 1; то же отношеніе встрѣчается во всѣхъ среднихъ соляхъ азотной кислоты, и если основаніе содержитъ O^2, то кислота должна содержать O^{10}, т. е. въ такой соли группа NO^5 должна заключаться дважды. Если основаніе содержитъ O^3, то соль должна содержать $3NO^5$ и т. д.

Выразивъ составъ азотнокаліевой соли формулою KO,NO^5, должно для азотножелѣзной соли окиси допустить формулу $Fe^2O^3,3NO^5$, но слѣдовало бы для послѣдней соли прибѣгнуть къ формулѣ: $Fe^4O^66NO^5$, еслибъ допустить для желѣза, заключающагося въ окиси этого металла, пай, равный частичному вѣсу его, т. е. 160, вмѣсто 80.

Окислы сурьмы и урана не подчинялись этой теоріи и составляли собою исключеніе изъ общаго правила.

Эти окислы содержатъ O^3 и должны, слѣдовательно, согласно съ закономъ Рихтера, соединяться съ тремя паями (эквивалентами) произвольной кислоты, чтобы образовать среднія соли; а на самомъ-то дѣлѣ они соединяются только съ однимъ паемъ кислоты.

Чтобы объяснить эту кажущуюся аномалію, г. Пелиго допускалъ, что три атома кислорода, заключающіеся въ окиси урана U^2O^3 *), находятся не въ одинаковомъ состояніи: два изъ нихъ образуютъ въ соединеніи съ ураномъ сложный радикалъ U^2O^2, между тѣмъ какъ третій атомъ химически соединенъ съ этимъ радикаломъ, на манеръ того, какъ онъ соединяется съ металлами для образованія окисловъ. Основываясь на этомъ воззрѣніи, должно выразить соли и гидратъ урана формулами: U^2O^2O,HO и U^2O^2O,A, изображая буквою A произвольную кислоту. Въ такомъ случаѣ, дѣйствительно установится нормальное отношеніе между количествомъ кислорода въ кислотѣ и количествомъ того кислорода, присутствіе котораго придаетъ тѣлу свойства основаній.

При новыхъ атомныхъ вѣсахъ для $U = 120$ и для кислорода $O = 16$, радикалъ U^2O^2 изобразится выраженіемъ, болѣе простымъ, UO. Постараемся приложить и къ этому выраженію взглядъ г. Пелиго.

Существованіе радикала UO въ соляхъ урана не подлежитъ ни-

---

*) $U = 60$, $O = 8$.

какому сомнѣнію, и мы выразили не болѣе и не менѣе, какъ эту мысль, сказавъ, что эти соли происходятъ отъ перваго ангидрита неизвѣстнаго нормальнаго гидрата.

Извѣстно, что ангидриты происходятъ изъ гидратовъ путемъ замѣщенія 2(OH) однимъ атомомъ кислорода. Если нормальный гидратъ урана имѣетъ составъ $U''' \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$, то первый ангидритъ его долженъ, слѣдовательно, изобразиться формулою $U''' \begin{cases} O'' \\ OH \end{cases}$, которую можно написать также выраженіемъ $\left.\begin{matrix} UO' \\ H \end{matrix}\right\} O$, чтобы показать, что типическій водородъ его соединенъ съ ураниломъ UO' чрезъ посредство кислорода.

Группа атомовъ $\left.\begin{matrix} UO \\ H \end{matrix}\right\} O$ отличается большимъ постоянствомъ, и ей соотвѣтствуетъ хлористое соединеніе. Подвергая окись урана дѣйствію хлора получимъ не $U''' \begin{cases} Cl \\ Cl \\ Cl \end{cases} = U'''Cl^3$, а соединеніе $U''' \begin{cases} O'' \\ Cl \end{cases} =$ $UOCl$, которое можно назвать хлоръ-окисью урана.

Непродолжительная экскурсія въ область чистой теоріи, которую мы позволили себѣ предпринять по поводу изученія свойствъ соединеній урана, ясно показываетъ, насколько современныя теоріи шире и удобнѣе старинныхъ. Дѣйствительно, факты, которые для дуалистовъ составляли явленія аномальныя и составляли исключенія изъ общихъ правилъ, легко и просто разъясняются современными воззрѣніями и превращаются для современнаго химика въ явленія обыкновенныя и совершенно нормальныя.

Окись урана отличается яркимъ желтымъ цвѣтомъ; въ красно-калильномъ жару отдѣляется изъ нея часть кислорода, и она превращается въ зеленый окиселъ U^3O^4. Въ кислотахъ она легко растворяется, образуя желтыя соли; кромѣ того, она растворяется въ щелочахъ, образуя уранаты, т. е. такія соединенія, въ которыхъ ураниль имѣетъ отправленія кислотнаго радикала. Если прокалить смѣсь окиси урана съ углемъ въ струѣ водороднаго газа, то образуется закись урана UO (или U^2O^2), а въ струѣ хлора эта же смѣсь, при одинаковыхъ условіяхъ, превращается въ UCl^2 (или U^2Cl^4).

Въ растворѣ азотносеребряной соли закись урана образуетъ осадокъ металлическаго серебра, между тѣмъ какъ азотноурановая соль переходитъ въ растворъ. Въ этомъ случаѣ закись урана дѣйствуетъ подобно цинковой пластинкѣ.

$$2\left(\begin{matrix}NO^2\\Ag\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}UO\\UO\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}NO^2\\UO'\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big\}$$

азотносеребряная соль. закись урана. азотноурановая соль. серебро.

Отличительные признаки солей урана. — Соли закиси урана и соотвѣтствующія имъ, напр. U^2Cl^4, отличаются зеленымъ цвѣтомъ; ѣдкое кали и ѣдкій аммоніакъ производятъ въ нихъ студенистый осадокъ чернобураго цвѣта, который на воздухѣ желтѣетъ, превращаясь въ предѣльный гидратъ.

Урановыя соли (соли, происходящія отъ гидрата $\begin{matrix}UO\\H\end{matrix}\Big\}O$) имѣютъ желтый цвѣтъ, а ѣдкія щелочи образуютъ въ растворахъ ихъ желтый осадокъ, растворимый въ избыткѣ реактива.

Спиртовые растворы этихъ солей теряютъ, при непосредственномъ на нихъ дѣйствіи солнечныхъ лучей, часть кислорода и окрашиваются мало-по-малу въ зеленый цвѣтъ, въ слѣдствіе превращенія урановой соли въ соль закиси.

КАЛІЙ.

Соединенія калія съ одноатомными металлоидами.

Къ стр. 210. Вступая въ соединеніе съ этими металлоидами, калій образуетъ тѣла, составъ которыхъ обозначается общею формулою KR; изъ нихъ извѣстны: хлористый калій KCl, бромистый калій KBr, іодистый калій KI и фтористый калій KFl.

Хлористый калій KCl. Онъ получается, какъ побочный продуктъ при разныхъ производствахъ, между прочимъ, при селитро- и мыловареніи; кромѣ того, варекъ (зола отъ сожиганія морскихъ растеній) содержитъ его въ количествѣ до 30%. Важнѣйшій источникъ для дешеваго приготовленія хлористаго калія есть карналлитъ $(2KCl + MgCl^2)12H^2O$, сопровождающій Стасфуртскія мѣсторожденія каменной соли.

Хлористый калій кристаллизуется въ удлиненныхъ кубахъ, похожихъ на четырехстороннія призмы; плотность его = 1,84. Онъ горько-соленаго вкуса; 100 частей воды при 0° растворяютъ 29,2 ч. этой соли, а при температурѣ кипѣнія 59,3. Пятьдесятъ граммовъ мелкаго порошка этой соли быстро растворяются въ 200 гр. воды *), производя пониженіе температуры до 11°,4 ниже нуля.

*) Вода заключается въ стеклянномъ сосудѣ вѣсомъ въ 185 граммовъ.

Іодистый калій KI. Это соединеніе можетъ быть добыто различными способами, простѣйшій изъ которыхъ заключается въ растворенія іода въ крѣпкомъ растворѣ ѣдкаго кали, пока жидкость слегка побурѣетъ. При этомъ образуется іодистый калій, который остается въ жидкости, и іодноватокаліевая соль, выдѣляющаяся въ видѣ кристаллическаго осадка. Реакція видна изъ уравненія:

$$6\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + 3\left(\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\Big) = 5\left(\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}IO^2\\K\end{matrix}\Big\}O + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$$

ѣдкое кали. іодъ. іодистый калій. іодноватый калій. вода.

Въ жидкости, содержащей іодистый калій, остается, впрочемъ, всегда нѣкоторое количество іодноватокаліевой соли. Чтобы освободить іодистый калій отъ этой примѣси, выпариваютъ жидкость до-суха и полученный остатокъ прокаливаютъ въ платиновомъ тиглѣ; при этомъ іодноватый калій, выдѣляя кислородъ, превращается въ іодистый калій.

$$2\left(\begin{matrix}IO^2\\K\end{matrix}\right\}O\Big) = 3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big) + 2\left(\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\Big)$$

іодноватокаліевая соль. кислородъ. іодистый калій.

Остатокъ отъ прокаливанія растворяютъ въ водѣ и кристаллизуютъ.

Можно также приготовить іодистый калій, осаждая углекаліевою солью растворъ іодистаго желѣза, получаемаго при дѣйствіи воды на смѣсь іода съ желѣзными стружками.

$$FeI^2 + \begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2 = \begin{matrix}CO''\\Fe''\end{matrix}\Big\}O^2 + 2\left(\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\Big)$$

іодистое желѣзо. углекаліевая соль. углежелѣзная соль закиси. іодистый калій.

Іодистый калій кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ кубовъ, несодержащихъ воды. Онъ имѣетъ непріятный, жгучій вкусъ, легко плавится, растворимъ въ спиртѣ и весьма легко растворимъ въ водѣ, понижая температуру послѣдней жидкости иногда до — 24°.

Продажный іодистый калій довольно часто содержитъ примѣсь хлористаго калія и хлористаго натрія. Чтобы доказать присутствіе этихъ примѣсей, растворяютъ небольшое количество нечистой соли въ водѣ и прибавляютъ къ раствору столько азотнопаладіевой соли, чтобы въ оцѣженной жидкости отъ дѣйствія этого реактива осадка болѣе не образовалось. Ежели азотносеребряная соль производитъ въ этой жидкости осадокъ, то можно быть увѣреннымъ, что испытуемая соль содержитъ хлористыя соединенія. Іода въ жидкости быть болѣе не мо-

жетъ, такъ какъ весь онъ выдѣлился дѣйствіемъ азотнопаладіевой соли — реактива весьма чувствительнаго.

Іодистый калій часто употребляется въ медицинѣ.

Бромистый калій KBr. Это соединеніе приготовляется такимъ же образомъ, какъ іодистый калій, съ тою лишь разницею, что вмѣсто іода берутъ бромъ.

Соединеніе калія съ многоатомными металлоидами.

Многоатомные металлоиды соединяются съ каліемъ въ нѣсколькихъ пропорціяхъ; по нынѣшнее время извѣстны три окисла K^2O, K^2O^2 и K^2O^4, и слѣдующія соединенія съ сѣрою: K^2S, K^2S^2, K^2S^3, K^2S^4 и K^2S^5.

Изъ трехъ окисловъ послѣдніе два представляютъ тѣла весьма непостоянныя, разлагающіяся отъ соприкосновенія съ водою, превращаясь въ гидратъ калія и свободный кислородъ.

$$2K^2O^4 + 2H^2O = 4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + 3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big)$$

перекись калія. вода. гидратъ калія. кислородъ.

Окись калія K^2O. Лучшій способъ полученія этого тѣла заключается въ прокаливаніи въ серебряномъ тиглѣ сухаго гидрата калія, смѣшаннаго съ металломъ каліемъ, взятымъ въ такомъ количествѣ, которое заключается въ гидратѣ.

$$2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O\Big) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}$$

гидратъ калія. калій. окись калія. водородъ.

Можно также нагрѣть кусокъ калія въ трубкѣ, сквозь которую проходитъ струя сухаго кислорода, и прокалить въ серебряномъ тиглѣ полученную этимъ путемъ перекись, смѣшавъ ее предварительно съ тройнымъ противъ содержащагося въ ней количествомъ металла калія.

$$1)\quad \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\} + 2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Big) = \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\}O^4$$

калій. кислородъ. перекись калія.

$$2)\quad \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\}O^4 + 3\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\} = 4\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\}O$$

перекись калія. калій. окись калія.

Окись калія есть сильный основной ангидритъ, вступающій съ

водою и съ кислотами въ реакцію двойнаго разложенія, образуя, въ первомъ случаѣ, гидратъ, а во второмъ—соли калія.

$$1)\quad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

окись калія. вода. гидратъ калія.

$$2)\quad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

окись калія. уксусная кислота. уксусный калій. вода.

Окись калія никакого приложенія не имѣетъ, и важна только потому, что представляетъ собою ангидритъ весьма сильнаго основанія.

Гидратъ калія (ѣдкое кали) KHO есть одно изъ сильнѣйшихъ основаній. Ѣдкое кали въ твердомъ состояніи имѣетъ видъ бѣлой, тусклой массы, съ кристаллическимъ изломомъ, жирной на ощупь. Она плавится при температурѣ темнокраснаго каленія, а въ бѣлокалильномъ жару обращается въ пары не разлагаясь. Нѣкоторая часть ѣдкаго кали, не успѣвая улетучиться, превращается при этомъ въ окись калія, которая немедленно поглощаетъ кислородъ изъ воздуха и переходитъ въ перекись.

Ѣдкое кали весьма легко растворяется въ водѣ, причемъ отдѣляется много тепла. (Способы добыванія ѣдкаго кали и остальныя свойства его подробно изложены въ КурсѣХиміи, т. I, стр. 212).

Углекаліевая соль $\left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$. Она извлекается путемъ систематическаго выщелачиванія изъ золы древесныхъ и травянистыхъ (растущихъ на сушѣ) растеній. Можно ее добыть искусственно изъ хлористаго калія, превративъ его предварительно въ сѣрнокаліевую соль и разлагая эту послѣднюю, при высокой температурѣ, дѣйствіемъ извести и угля. Этотъ способъ, во всемъ похожій на Леблановъ способъ добыванія соды изъ поваренной соли, оказался неудобопримѣнимымъ на заводахъ, потому что сопровождается образованіемъ довольно значительнаго количества ціанистаго и тіоціановаго калія, примѣсей, трудно отдѣляющихся отъ углекаліевой соли и не допускающихъ приложенія ея въ производствахъ, напр., селитряномъ.

Чтобы получить чистую углекаліевую соль, разлагаютъ дѣйствіемъ жара, въ желѣзномъ тиглѣ, очищенный винный камень. Эта соль, будучи органическаго происхожденія, легко разлагается, при высокой температурѣ, на углекаліевую соль и уголь. Смѣсь двухъ этихъ веществъ, извѣстная въ лабораторіяхъ подъ названіемъ чернаго плавня, употребляется, какъ извѣстно, въ производствѣ металла калія.

Если черный плавень обрабатывать водою, то углекаліевая соль

перейдетъ въ растворъ и можетъ быть легко отдѣлена отъ угля путемъ процѣживанія. Процѣдивъ жидкость, выпариваютъ ее до-суха. Вмѣсто виннаго камня можно взять кисличную (щавелевокаліевую) соль, отъ прокаливанія которой получится смѣсь углекаліевой соли съ небольшимъ лишь количествомъ угля.

Углекаліевая соль бѣлаго цвѣта, весьма легко растворяется въ водѣ и расплывается на воздухѣ; растворъ ея показываетъ явственную щелочную реакцію. Она легко разлагается дѣйствіемъ кислотъ; при этомъ выдѣляется углекислый газъ, и образуется соотвѣтствующая соль:

$$CK^2O^3 + SH^2O^4 = SK^2O^4 + H^2O + CO^2$$

углекаліевая соль. — сѣрная кислота. — сѣрнокаліевая соль. — вода. — углекислый газъ.

Мы уже видѣли, что при кипяченіи смѣси разведеннаго раствора этой соли съ ѣдкою известью, оба эти тѣла вступаютъ въ реакцію двойнаго разложенія, сопровождающуюся образованіемъ углеизвестковой соли и ѣдкаго кали. Въ сгущенномъ растворѣ оба эти вещества перестаютъ дѣйствовать другъ на друга; бываютъ даже случаи появленія обратной реакціи. Если кипятить углеизвестковую соль въ весьма крѣпкомъ растворѣ ѣдкаго кали, то образуются ѣдкая известь и углекаліевая соль:

$$\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$$

углеизвестковая соль. — ѣдкое кали. — ѣдкая известь. — углекаліевая соль.

Водяные пары при высокой температурѣ частью превращаютъ углекаліевую соль въ гидратъ калія:

$$\left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + CO^2$$

углекаліевая соль. — вода. — ѣдкое кали. — углекислый газъ.

Кислая углекаліевая соль $\left.\begin{matrix}CO''\\K\\H\end{matrix}\right\}O^2$. Эта соль выдѣляется въ кристаллахъ одноклиномѣрной системы, если насытить крѣпкій растворъ средней углекаліевой соли углекислымъ газомъ:

$$\left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + CO^2 = 2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\K\\H\end{matrix}\right\}O^2\right)$$

средняя углекаліевая соль. — вода. — углекислый газъ. — кислая углекаліевая соль.

По наблюденіямъ Poggiale, 100 ч. воды растворяютъ 23,25 ч. этой соли при 10°, 26,91 при 20° и 30,57 при 30°.

При кипяченіи раствора выдѣляется изъ соли вода и угольный ангидритъ, причемъ она снова превращается изъ кислой въ среднюю:

$$2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\K\\H\end{matrix}\right\}O^2\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + CO^2 + \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$$

кислая углекаліевая соль. — вода. — угольный ангидритъ. — средняя углекаліевая соль.

Въ чистомъ видѣ кислая углекаліевая соль съ солями магнія осадка не образуетъ.

Это тѣло употребляется въ медицинѣ.

Азотнокаліевая соль $\left.\begin{matrix}NO^2\\K\end{matrix}\right\}O$. Азотнокаліевая соль, извѣстная въ торговлѣ подъ именемъ селитры, есть тѣло весьма важное въ техническомъ отношеніи, составляя одинъ изъ матеріаловъ, необходимыхъ для производства пороха. Кромѣ того, она употребляется въ медицинѣ и въ химическихъ лабораторіяхъ.

Эта соль довольно часто встрѣчается въ природѣ; важнѣйшія мѣсторожденія ея находятся въ Остъ-Индіи, на островѣ Цейлонѣ, въ Персіи, Египтѣ и Венгріи (въ окрестностяхъ Дебречина, между Тиссою и Марошомъ). Хотя въ умѣренныхъ странахъ въ почвѣ, содержащей известь и магнезію, постоянно образуются соли азотной кислоты, но въ количествѣ весьма недостаточномъ. Поэтому во всѣхъ благоустроенныхъ государствахъ этой полосы занимаются искусственнымъ производствомъ селитры, поставивъ почву, содержащую известь и смѣшанную съ гніющими органическими веществами, въ тѣ условія, которыя необходимы для успѣшнаго образованія азотныхъ солей.

Смѣсь угольныхъ солей извести и магнезіи, которыя должны быть въ сколь возможно измельченномъ видѣ, съ гніющими органическими веществами складываютъ въ кучи, извѣстныя подъ именемъ селитряницъ. Кучи предоставляютъ въ продолженіе нѣсколькихъ лѣтъ свободному дѣйствію воздуха.

Верхніе слои кучъ выщелачиваютъ водою; полученный растворъ состоитъ главнымъ образомъ изъ азотныхъ солей извести и магнезіи. Къ нему прибавляютъ углекаліевой соли, пока въ жидкости будетъ образоваться осадокъ, состоящій изъ углеизвестковой и углемагніевой солей, а въ растворѣ накопляется азотнокаліевая соль, образующаяся при слѣдующей реакціи:

$$Ca''\left\{\begin{matrix}ONO^2\\ONO^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}CO\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(KONO^2\right)$$

азотноизвестковая соль. — углекаліевая соль. — углеизвестковая соль. — азотнокаліевая соль.

Жидкость, содержащую преимущественно азотнокаліевую соль, сливаютъ съ нерастворимаго осадка въ желѣзные котлы и выпариваютъ: выдѣляющаяся при этомъ кристаллическая масса извѣстна подъ названіемъ сырой селитры.

Со времени крымской войны открыты были въ Пруссіи, преимущественно въ Штеттинѣ, нѣсколько заводовъ, занимающихся добываніемъ азотнокаліевой соли изъ хилійской (перуанской) селитры, разлагая ее хлористымъ каліемъ.

Для этой цѣли кипятятъ въ большомъ котлѣ, наполненномъ водою, такія количества обѣихъ солей, которыя соотвѣтствуютъ вѣсамъ ихъ частицъ; при высокой температурѣ два эти вещества вступаютъ между собою въ обмѣнное разложеніе, сопровождающееся образованіемъ хлористаго натрія и азотнокаліевой соли.

Изъ двухъ этихъ солей хлористый натрій растворяется въ горячей водѣ почти такъ же хорошо, какъ въ холодной, поэтому наибольшая часть его осаждается во время кипяченія растворовъ и выскабливается, по мѣрѣ образованія, со дна котла. Азотнокаліевая соль, напротивъ, значительно болѣе растворима въ горячей водѣ, чѣмъ въ холодной, поэтому она остается въ растворѣ. Когда изъ жидкости болѣе не осаждается хлористаго натрія, то останавливаютъ кипяченіе ея; тогда при осажденіи выдѣляются кристаллы азотнокаліевой соли.

Чтобы освободить выдѣлившуюся селитру отъ примѣси поваренной соли, постоянно въ ней встрѣчающейся, обмываютъ ее насыщеннымъ растворомъ чистой азотнокаліевой соли. Этотъ растворъ, приведенный въ соприкосновеніе съ нечистою селитрою, растворяетъ только содержащуюся въ ней примѣсь поваренной соли.

Для окончательнаго очищенія нѣсколько разъ перекристаллизовываютъ азотнокаліевую соль изъ горячаго раствора.

Азотнокаліевая соль растворяется въ 75 ч. воды при 0° и въ 0,4 ч. воды при 100°; она кристаллизуется въ длинныхъ шестисторонних призмахъ, принадлежащихъ къ ромбической системѣ и не содержащихъ воды. Въ спиртѣ азотнокаліевая соль не растворяется; при 350° она плавится, образуя весьма подвижную жидкость, которая при охлажденіи обращается въ крупноугольчатую массу. Соль эта имѣетъ прохлаждающій, немного горьковатый вкусъ и при нагрѣваніи отдѣляетъ кислородъ, передавая его другимъ тѣламъ; селитра принадлежитъ, слѣдовательно, къ числу сильныхъ окисляющихъ средствъ. Раскаленный

уголь, въ соприкосновеніи съ селитрою, сгораетъ очень сильно и разбрасываетъ во всѣ стороны яркія искры. Уголь, сѣра и селитра образуютъ смѣсь весьма горючую; такъ какъ продукты горѣнія угля и сѣры газообразны, то, при сожиганіи этой смѣси въ тѣсномъ пространствѣ, замѣтна весьма значительная сила выбрасыванія, т. е. газы (продуктъ вспыхиванія пороха) производятъ давленіе на стѣнки прибора и съ силою выбрасываютъ подвижную часть стѣнокъ. Тѣсная смѣсь трехъ этихъ веществъ извѣстна подъ именемъ пороха.

Селитру довольно часто употребляютъ въ лабораторіяхъ для окисленія различныхъ тѣлъ; селенъ при нагрѣваніи съ азотнокаліевою солью образуетъ селеновокаліевую соль; мышьяковистый ангидритъ въ въ подобныхъ обстоятельствахъ даетъ мышьяковокаліевую соль.

Азотнокаліевая соль въ абсолютномъ спиртѣ нерастворима; 100 ч. воды растворяютъ 29 частей при 18° и 236 ч. при 97°; насыщенный растворъ, содержащій на 1 часть воды 3,15 частей соли, кипитъ при 116°.

Хлорноватокаліевая (бертолетова) соль $\left.\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right\}O$. Для приготовленія этой соли, пропускаютъ хлоръ сквозь крѣпкій горячій растворъ ѣдкаго кали; при этомъ три частицы хлора вступаютъ въ реакцію съ шестью частицами кали, образуя три частицы воды, пять частицъ хлористаго калія и частицу хлорноватокаліевой соли.

$$3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + 6\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 5\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}ClO^2\\K\end{matrix}\right\}O$$

хлоръ. ѣдкое кали. вода. хлористый калій. хлорноватокаліевая соль

Хлорноватокаліевая соль, будучи въ холоду труднѣе растворима, нежели хлористый калій, осаждается при охлажденіи жидкости въ видѣ кристаллическихъ листочковъ, между тѣмъ какъ хлористый калій остается въ растворѣ. Послѣдовательною кристаллизаціею можно получить эту соль въ совершенно чистомъ видѣ.

Хлорноватокаліевую соль можно также добыть, дѣйствуя хлоромъ на известковое молоко, содержащее примѣсь хлористаго калія; по охлажденіи прокипяченной жидкости, сильно нагрѣвающейся при поглощеніи хлора, изъ нея выдѣляются кристаллы довольно чистой соли.

Въ началѣ реакціи, хлоръ, соединяясь съ известью, образуетъ хлоръ-окись кальція $CaOCl^2$, превращаясь при кипяченіи въ хлорноватую известь, которая, по мѣрѣ образованія, вступаетъ съ хлористымъ каліемъ въ реакцію двойнаго разложенія.

$$1)\quad 6\left(Ca''\left\{\begin{matrix}OCl\\ Cl\end{matrix}\right.\right) = 5\left(Ca''\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right.\right) + Ca''\left\{\begin{matrix}O,ClO^2\\ O,ClO^2\end{matrix}\right.$$

хлоръ-окись кальція. — хлористый кальцій. — хлорноватая известь.

$$2)\quad Ca''\left\{\begin{matrix}O,ClO^2\\ O,ClO^2\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}\Bigg) = Ca''Cl^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}ClO^2\\ K\end{matrix}\right\}O\right)$$

хлорноватая известь. — хлористый калій. — хлористый кальцій. — хлорноватый калій.

Образовавшаяся хлорноватокаліевая соль осаждается при охлажденіи жидкости.

Соль эта кристаллизуется въ видѣ тонкихъ шестисторонннхъ пластинокъ, принадлежащихъ къ пятой системѣ; эти пластинки прозрачны и не содержатъ воды. Она почти нерастворима въ спиртѣ и легче растворяется въ теплой водѣ, нежели въ холодной.

100 ч. воды при 15° растворяютъ 6,03 ч. хлорноватокаліевой соли.
„ „ 100° „ 60,24 ч. „ „

При 400° хлорноватокаліевая соль плавится; при болѣе высокой температурѣ она отдѣляетъ кислородъ и превращается въ смѣсь хлорнокаліевой соли и хлористаго калія.

$$2\left(\left.\begin{matrix}ClO^2\\ K\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}ClO^3\\ K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\}$$

хлорноватый калій. — хлорнокаліевая соль. — хлористый калій. — кислородъ.

При нагрѣваніи болѣе сильномъ хлорнокаліевая соль разлагается въ свою очередь; весь кислородъ изъ нея отдѣляется, и остается хлористый калій.

$$\left.\begin{matrix}ClO^3\\ K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\}\right)$$

хлорнокаліевая соль. — хлористый калій. — кислородъ.

Хлорноватокаліевая соль легко отдѣляетъ заключающійся въ ней кислородъ и принадлежитъ, слѣдовательно, къ сильнымъ окисляющимъ средствамъ. Съ большею частью горючихъ тѣлъ она образуетъ гремучія смѣси, которыя нерѣдко отъ одного удара производятъ взрывъ. Если напр. положить на наковальню тѣсную смѣсь сѣры съ хлорноватокаліевою солью и ударить по ней молотомъ, то произойдетъ сильный взрывъ. Подобныя смѣси должно приготовлять очень осторожно и въ небольшихъ количествахъ, потому что обращеніе съ ними сопряжено съ большою опасностью.

Хлорноватистокаліевая соль ClKO. Если пропускать хлоръ сквозь холодный и слабый растворъ ѣдкаго кали въ водѣ, то вступаютъ

въ реакцію не три частицы хлора и шесть частицъ ѣдкаго кали, но только одна частица хлора и двѣ ѣдкаго кали, и въ жидкости образуются: хлористый калій и хлорноватистокаліевая соль.

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

хлоръ. ѣдкое кали. хлористый калій. хлорноватистокаліевая соль. вода.

Эти двѣ соли не могутъ быть отдѣляемы другъ отъ друга. Жидкость, содержащая въ растворѣ смѣсь хлористаго калія съ хлорноватистокаліевою солью извѣстна въ торговлѣ подъ именемъ жавельской воды, потому что въ первый разъ была приготовлена въ Жавелѣ близъ Парижа.

Подъ вліяніемъ кислотъ, даже весьма слабыхъ, напр., угольнаго ангидрита, изъ Жавельской воды выдѣляется хлоръ; поэтому ее можно употреблять для бѣленія или для очищенія воздуха. На практикѣ однако ей предпочитаютъ хлорноватистую известь, потому что послѣдняя обходится дешевле.

Разложеніе Жавельской воды дѣйствіемъ кислотъ видно изъ уравненія:

$$\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + H^2O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$$

хлористый калій. хлорноватистокаліевая соль. сѣрная кислота. сѣрнокаліевая соль. вода. хлоръ.

Средняя сѣрнокаліевая соль $\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$. Эта соль можетъ быть извлечена изъ морской воды; обыкновенно, однако, добываютъ ее, обливая растворъ углекаліевой соли сѣрною кислотою. Сѣрнокаліевая соль кристаллизуется въ безводныхъ призмахъ, весьма твердыхъ; при нагрѣваніи они трещатъ, а въ краснокалильномъ жару плавятся не разлагаясь.

100 ч. воды при 12° растворяютъ 10,5 ч. сѣрнокаліевой соли
" " 101°,5 " 26,3 ч. " "

Въ спиртѣ сѣрнокаліевая соль совсѣмъ не растворяется.

Кислая сѣрнокаліевая соль $SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.$. Эта соль образуется при кипяченіи средней сѣрнокаліевой соли съ половиннымъ по вѣсу количествомъ сѣрной кислоты. При выпариваніи жидкости, изъ нея выдѣляются безцвѣтные, призматическіе кристаллы кислой соли $SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.$.

$$SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = 2\left(SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}\right.\right)$$

средняя сѣрнокаліевая соль. — сѣрная кислота. — кислая сѣрнокаліевая соль.

Кромѣ того соль эта получается какъ побочный продуктъ, при добываніи азотной кислоты изъ обыкновенной селитры.

Кислая сѣрнокаліевая соль разлагается только при 600°; поэтому ее употребляютъ при анализѣ нѣкоторыхъ минераловъ, на которые сѣрная кислота не дѣйствуетъ, потому что точка кипѣнія ея (325°) значительно ниже 600°.

При высокой температурѣ изъ кислой сѣрнокаліевой соли отдѣляется вода и образуется соль двусѣрной кислоты; но при дальнѣйшемъ возвышеніи температуры и эта соль разлагается, распадаясь въ сѣрный ангидритъ и среднюю сѣрнокаліевую соль.

$$1)\ 2\left(SO^{2}\left\{\begin{matrix}OK\\HO\end{matrix}\right.\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}SO^{2}\\SO^{2}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OK\\O\\OK\end{matrix}\right.$$

кислая сѣрнокаліевая соль. — вода. — каліевая соль двусѣрной кислоты.

$$\begin{matrix}SO^{2''}\\SO^{2''}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OK\\O\\OK\end{matrix}\right. = SO^{2''}\left.\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right\} + SO^{2''},O$$

каліевая соль двусѣрной кислоты. — средняя сѣрнокаліевая соль. — сѣрный ангидритъ.

Крѣпкій спиртъ также извлекаетъ изъ кислой сѣрнокаліевой соли крѣпкую сѣрную кислоту и оставляетъ SK^2O^4.

Сѣрнистый калій K^2S. Лучшій способъ приготовленія сѣрнистаго калія есть слѣдующій: берутъ растворъ ѣдкаго кали и дѣлятъ его на двѣ равныя части; первую часть насыщаютъ сѣрнистымъ водородомъ и смѣшиваютъ со второю. Растворъ ѣдкаго кали, насыщенный сѣрнистымъ водородомъ, превращается въ сульфгидратъ калія, который, будучи смѣшанъ съ количествомъ ѣдкаго кали, равнымъ тому, которое употреблено для его добыванія, даетъ чистый сѣрнистый калій и воду.

$$1)\ \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

ѣдкое кали. — сѣрнистый водородъ. — сульфгидратъ калія. — вода.

$$2)\ \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

ѣдкое кали. — сульфгидратъ калія. — сѣрнистый калій. — вода.

Сѣрнистый калій также относится къ соотвѣтствующему сульфгидрату, какъ окись калія къ ѣдкому кали.

K^2O	KHO
окись калія.	гидратъ калія.
K^2S	KHS
сѣрнистый калій.	сульфгидратъ калія.

Сульфгидратъ калія принадлежитъ, слѣдовательно, къ сильнымъ сульфооснованіямъ, между тѣмъ какъ сѣрнистый калій есть основный ангидритъ.

При выпариваніи жидкости, содержащей сѣрнистый калій, досуха, получится онъ въ остаткѣ въ видѣ безцвѣтной кристаллической массы.

Изъ остальныхъ соединеній сѣры съ каліемъ замѣчателенъ пятисѣрнистый калій, называемый обыкновенно сѣрною печенью. Онъ образуется во многихъ случаяхъ, напр., при сплавленіи углекаліевой соли съ избыткомъ сѣры; его употребляютъ въ медицинѣ для пользованія накожныхъ болѣзней.

НАТРІЙ.

Къ стр. 214. Изъ соединеній натрія мы подробнѣе изучимъ слѣдующія: хлористый натрій, гидратъ натрія, среднюю и кислую сѣрнонатріевыя соли, среднюю, кислую и полуторную угленатріевыя соли, азотнонатріевую, борнонатріевую и хлорноватонатріевую соли.

Хлористый натрій NaCl. Это тѣло можно приготовить искусственнымъ образомъ, насыщая ѣдкій натръ или угленатріевую соль соляною кислотою или подвергая металлъ натрій дѣйствію хлора. Этимъ путемъ соль эту однако никогда не добываютъ, потому что она въ большомъ количествѣ встрѣчается готовою въ природѣ и нерѣдко образуетъ значительные пласты въ нѣдрахъ земли. Хлористый натрій есть самое дешевое и наиболѣе распространенное соединеніе металла натрія и употребляется въ лабораторіяхъ и химическихъ заводахъ какъ исходный матеріалъ для добыванія всѣхъ остальныхъ соединеній этого металла.

Хлористый натрій кристаллизуется въ кубахъ, которые, при быстромъ выпариваніи раствора, сростаются обыкновенно другъ съ другомъ, такъ что образуются четырестороннія, внутри полыя пирамиды, грани которыхъ составлены изъ множества рядовъ мелкихъ кубическихъ кристалловъ, расположенныхъ уступами.

Эти кристаллы не содержатъ кристаллизаціонной воды; при нагрѣваніи они трещатъ (потому что содержатъ между кристаллами нѣ-

сколько маточнаго разсола), потомъ плавятся и наконецъ, если температура достаточно высока, превращаются въ пары.

Плотность хлористаго натрія = 2,13, вкусъ соленый. Одна часть этого тѣла требуетъ для растворенія 2,79 ч. воды при 13° и 2,45 ч. воды при температурѣ кипѣнія. Растворимость хлористаго натрія въ водѣ, слѣдовательно, почти не измѣняется съ температурою.

Изъ насыщеннаго раствора хлористаго натрія въ водѣ выдѣляются при — 12° призматическіе кристаллы, содержащіе двѣ частицы воды. Составъ этихъ кристалловъ соотвѣтствуетъ формулѣ $NaCl + 2 aq$.

Чистый хлористый натрій на воздухѣ не сырѣетъ; отъ примѣси хлористаго магнія или другихъ расплывающихся солей онъ также пріобрѣтаетъ свойство притягивать влажность изъ воздуха.

Въ общежитіи хлористый натрій извѣстенъ подъ именемъ поваренной соли.

Извлеченіе хлористаго натрія. Хлористый натрій находится въ большомъ количествѣ въ морской водѣ, равно въ водѣ соляныхъ озеръ и источниковъ; сверхъ того онъ въ твердомъ видѣ образуетъ значительные пласты въ корѣ земной и извѣстенъ въ такомъ случаѣ подъ именемъ каменной соли.

Важнѣйшія мѣсторожденія каменной соли находятся въ илецкой защитѣ (въ Оренбургской губерніи, за рѣкою Ураломъ), въ Величкѣ и Бохніи (въ Галиціи), въ Стасфуртѣ (Пруссіи), въ Кордовѣ (Испаніи) и въ Англіи около Нортвича, на рѣкѣ Weaver.

Если каменная соль чиста, то ее прямо извлекаютъ изъ земли въ твердомъ видѣ открытою разработкою (если слой находится недалеко отъ поверхности земли) или устройствомъ шахтъ и подземныхъ галерей (если слой лежитъ глубоко). Извлеченную такимъ образомъ соль измельчаютъ на мельницахъ и отправляютъ въ торговлю.

Если каменная соль нечиста, то ее въ самомъ мѣстѣ рожденія растворяютъ въ водѣ; растворъ выкачиваютъ насосомъ на поверхность земли и выпариваютъ. Тогда соль кристаллизуется въ довольно чистомъ видѣ.

Выпариваніе солянаго раствора производится въ сковородахъ, расположенныхъ такъ, чтобы терялось теплоты по возможности менѣе.

При быстромъ выпариваніи жидкости, осаждается соль въ видѣ мелкаго порошка, при медленномъ выпариваніи, въ видѣ довольно крупныхъ кристалловъ, соединенныхъ въ форму полой пирамиды, а при слабомъ выпариваніи, безъ нагрѣванія, выдѣляется она нерѣдко въ видѣ кубовъ длиною въ одинъ дюймъ.

Въ практикѣ приходится соединить два, повидимому, совершенно противоположныя условія: требуется произвести кристаллизацію мед-

ленно и въ то же время заботиться о выигрышѣ во времени. Поэтому сначала сгущаютъ жидкость до насыщенія полнымъ кипяченіемъ ея, потомъ переливаютъ насыщенную жидкость въ другія сковороды, въ которыхъ выкристалловываютъ соль путемъ выпариванія при температурѣ (80°—96°), лежащей ниже точки кипѣнія.

Пѣну, всплывающую на поверхность жидкости во время выпариванія ея, постоянно снимаютъ. Чрезъ нѣкоторое время внутреннія стѣнки сковородъ покрываются твердымъ слоемъ, состоящимъ изъ натріевой и известковой солей сѣрной кислоты.

Накипь эта, достигнувъ извѣстной толщины, съ трудомъ пропускаетъ чрезъ себя теплоту и слишкомъ замедляетъ ходъ выпариванія соленой жидкости. Поэтому на соловарняхъ останавливаютъ, чрезъ опредѣленные періоды, обыкновенный ходъ выпариванія и занимаются освобожденіемъ сковородъ отъ вредной накипи.

Маточные разсолы, изъ которыхъ поваренная соль уже выдѣлилась, содержатъ (кромѣ хлористаго натрія), хлористыя соединенія кальція и магнія.

Чистѣйшій видъ поваренной соли извлекается изъ соляныхъ источниковъ, образуемыхъ чрезъ дѣйствіе воды на толщи каменной соли, заключающейся въ корѣ нашей планеты. Подобное происхожденіе соляныхъ источниковъ въ большей части случаевъ можетъ быть положительно доказано.

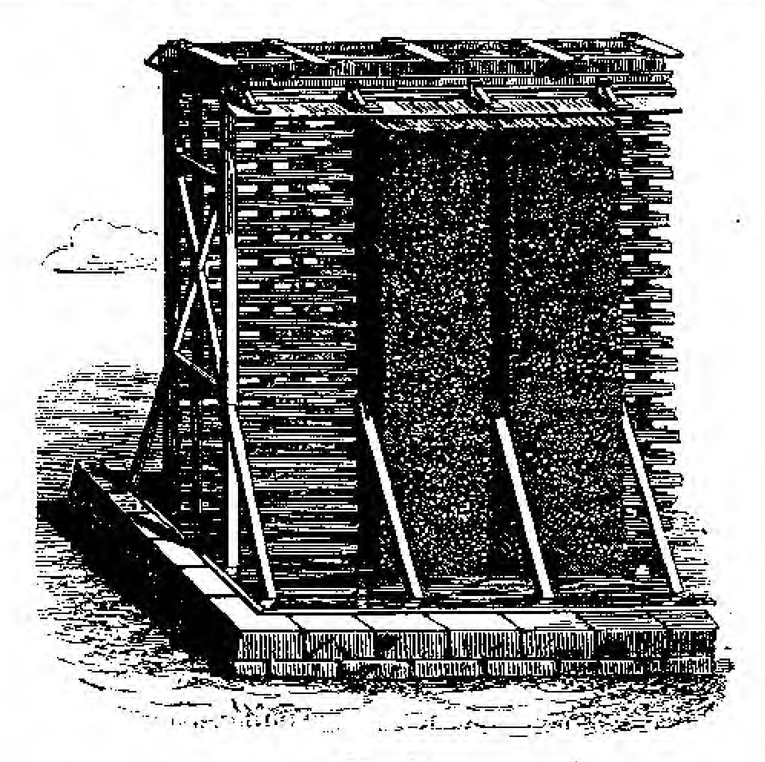
Процентное содержаніе соли въ соляныхъ источникахъ бываетъ различно, въ слѣдствіе чего метода разработки ихъ также различна.

Люнебургскіе источники содержатъ 25% поваренной соли, богатые источники (Галле, Шенебекъ) впрочемъ рѣдко болѣе 17%; воду изъ нихъ непосредственно накачиваютъ въ желѣзныя или чугунныя сковороды и сгущаютъ на голомъ огнѣ.

Во время выпариванія соль выдѣляется изъ горячей жидкости въ видѣ кристаллическаго осадка; ее выскребаютъ изъ сковородъ, по мѣрѣ осажденія, складываютъ въ кучи, даютъ оттечь маточному разсолу и просушиваютъ. Нечистоты, находившіяся въ разсолѣ, во время процесса выпариванія частью всплываютъ на верхъ въ видѣ пѣны, которую снимаютъ, частью осаждаются на стѣнки котла въ видѣ твердой накипи, частью остаются въ маточномъ разсолѣ.

Не всегда однако соленые источники имѣютъ означенную значительную крѣпость; очень часто они содержатъ не болѣе 5%, рѣже 10% поваренной соли. Въ этомъ случаѣ считаютъ болѣе экономнымъ сгустить разсолы, до выпариванія ихъ на огнѣ, на такъ называемыхъ градирняхъ. *Градирни* (фиг. 9) состоятъ изъ деревянныхъ рѣшетчатыхъ стѣнъ, утвержденныхъ параллельно одна къ другой надъ дере-

вяннымъ ящикомъ. Промежутокъ между рѣшетками наполненъ пучками мелкихъ прутьевъ. Стѣны располагаются перпендикулярно къ направленію господствующихъ въ странѣ вѣтровъ. Надъ стѣнками, во



Фиг. 9.

всю длину ихъ, идетъ открытый резервуаръ, въ который накачиваютъ соляный растворъ.

Растворъ спускаютъ частыми каплями на прутяныя стѣны; онъ распредѣляется на поверхности сучьевъ и листьевъ тонкимъ слоемъ и представляетъ, слѣдовательно, значительно увеличенную поверхность испаренія. Вѣтеръ, продувая чрезъ стѣны, уноситъ съ собою значительную часть воды, а сгущенный растворъ стекаетъ въ деревянный ящикъ. Во время прохожденія раствора чрезъ поверхность прутьевъ, онъ кромѣ того значительно очищается, освобождаясь отъ примѣси гипса. Затѣмъ сгущенный разсолъ пропускаютъ еще нѣсколько разъ чрезъ градирни и выпариваютъ на открытомъ огнѣ, почти такъ же какъ было описано выше (см. каменная соль).

Сначала сильно кипятятъ жидкость, чтобы выдѣлить изъ нея двойную сѣрную соль натрія и извести. Когда начинаетъ осаждаться хлористый натрій, то понижаютъ температуру, чтобы избѣгнуть одновременной кристаллизаціи сѣрномагніевой соли. По мѣрѣ сгущенія

жидкости маточный разсолъ обогащается посторонними солями, и наступаетъ моментъ, когда онъ дотого насыщенъ ими, что начинаетъ осаждаться нечистая соль. Во избѣжаніе этого неудобства предпочитаютъ сбрасывать эти разсолы, и приступаютъ въ варкѣ новой порціи градирныхъ разсоловъ.

Процессъ этотъ можетъ быть усовершенствованъ, если прибавить къ жидкости, въ началѣ операціи, нѣкоторое количество извести. Кальцій вытѣсняетъ магній изъ соединеній его съ хлоромъ и съ сѣрною кислотою, между тѣмъ какъ гидратъ магнія переходитъ въ осадокъ.

Кальцій при этой реакціи превращается, слѣдовательно, въ хлористый кальцій и въ сѣрнокальціевую соль; кромѣ того въ жидкости происходитъ еще и другая реакція, обусловливаемая нерастворимостью сѣрнокальціевой соли и присутствіемъ въ водахъ соли сѣрнонатріевой въ количествѣ, относительно значительномъ. Съ послѣднею солью хлористый кальцій вступаетъ въ обмѣнное разложеніе, сопровождающееся образованіемъ хлористаго натрія и сѣрноизвестковой соли.

Это усовершенствованіе въ варкѣ соляныхъ разсоловъ предложено было г. Бертъс; оно можетъ привести къ существенно полезнымъ для заводчиковъ результатамъ, низводя количество сбрасываемаго маточнаго разсола до ничтожной величины.

Хлористый натрій также извлекаютъ изъ морской воды. Способы, употребляемые на берегахъ Атлантическаго океана различны отъ способа извлеченія, употребительнаго на солеварняхъ, существующихъ на берегахъ Средиземнаго моря.

На берегахъ океана проводятъ морскую воду, пользуясь приливомъ, въ обширные бассейны, имѣющіе отъ 800 до 1000 кв. метровъ поверхности и отъ 60 сантиметровъ до 2 метр. глубины. Воду удерживаютъ въ этихъ бассейнахъ довольно долго, чтобы дать ей время нагрѣться и освободиться отъ примѣси плавающихъ въ ней нечистотъ.

При помощи подземнаго канала спускаютъ потомъ воду въ рядъ бассейновъ, глубиною отъ 25 до 45 сантиметр., совокупная поверхность которыхъ рѣдко бываетъ болѣе 400 кв. метровъ. Эти бассейны находятся между собою въ сообщеніи при посредствѣ боковыхъ канальцевъ, чрезъ которые вода протекаетъ весьма медленно.

Пробывъ нѣкоторое время въ первой системѣ бассейновъ, вода спускается, при посредствѣ довольно обширнаго пруда, во второй рядъ, состоящій изъ 8 бассейновъ, совокупная поверхность которыхъ нѣсколько меньше чѣмъ у первыхъ бассейновъ.

Отсюда притекаетъ вода въ третью группу, состоящую изъ 4 бас-

сейновъ, поверхность которыхъ не бываетъ меньше второй группы бассейновъ.

Растворъ, заключающійся въ этихъ бассейнахъ, уже достаточно крѣпокъ, поэтому изъ него постепенно осаждается поваренная соль, которую по мѣрѣ накопленія, складываютъ на берегахъ бассейновъ въ конусообразныя кучи, имѣющія округленную вершину. Чтобы сохранить кучи отъ дѣйствія дождя, покрываютъ ихъ снаружи слоемъ глины; эта глина приноситъ еще и другую пользу. Она не пропускаетъ чрезъ себя влажность, заключающуюся въ кучѣ, и заставляетъ, косвеннымъ вліяніемъ своимъ, растворяться въ этой влагѣ хлористый магній и другія легко расплывающіяся соли. Растворъ хлористаго магнія поглощается почвою.

Хлористый натрій, извлеченный этимъ путемъ, представляетъ мелкіе, сѣроватые кристаллы, недостаточно впрочемъ чистые. Очищеніе морской соли производится путемъ тщательной промывки ея насыщеннымъ растворомъ морской соли, въ которомъ растворяются только нечистоты.

На югѣ Франціи очищеніе производится нѣсколько раціональнѣе, чѣмъ на западѣ. Воду проводятъ сначала чрезъ очистительный бассейнъ, потомъ чрезъ три системы бассейновъ, съ тою впрочемъ разницею, что выпускаютъ ее изъ одной системы бассейновъ не прямо въ слѣдующую, но проводятъ сначала въ пруды, а оттуда переливаютъ въ слѣдующую систему бассейновъ съ помощью водяныхъ колесъ, съ цѣлью постояннаго подновленія поверхности и сильнѣйшаго испаренія воды. Соль начинаетъ выдѣляться, когда растворъ показываетъ 22°—24° Боме. Соль, доставляемая съ южныхъ береговъ Франціи, значительно бѣлѣе и чище, чѣмъ соль, привозимая съ береговъ западныхъ.

Соляныя озера встрѣчаются большею частью въ степныхъ мѣстахъ, между прочимъ въ южной Россіи и въ Сибири. Вода этихъ озеръ, дѣйствіемъ вѣтровъ и лѣтняго зноя, испаряется до такой степени, что соль кристаллизуется на поверхности воды и образуетъ значительной толщины кору; ее выламываютъ и вытаскиваютъ на берегъ. Эта соль называется самосадочною.

Средняя сѣрнонатріевая соль $SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.$. Эта соль, извѣстная также подъ именемъ глауберовой, получается при нагрѣваніи смѣси хлористаго натрія съ сѣрною кислотою; какъ побочный продуктъ, отдѣляется хлористоводородный газъ.

$$\underset{\text{хлористый натрій.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{сѣрная кислота.}}{SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right.} = \underset{\text{сѣрнонатріевая соль.}}{SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.} + \underset{\text{хлористый водородъ.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)}$$

Въ спиртѣ глауберова соль не растворяется. При температурѣ ниже 0° сѣрнонатріевая соль растворяется въ водѣ весьма мало (5 ч. соли во 100 ч. воды), но съ возвышеніемъ температуры растворимость ея возрастаетъ весьма быстро и при 33° достигаетъ наибольшей величины.

100 ч.	воды	при	32°,7°	растворяютъ	50,65 ч. сѣрнонатріевой соли
„	„	„	103°	„	„42,65

Глауберова соль обладаетъ въ высшей степени свойствомъ образовать пресыщенные растворы.

Изъ растворовъ она выдѣляется въ видѣ крупныхъ, призматическихъ кристалловъ одноклиномѣрной системы. Эти кристаллы содержатъ десять частицъ кристаллизаціонной воды и выражаются формулою: $SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right. + 10\ aq.$

Кристаллы глауберовой соли, содержащіе 10 частицъ воды, образуются при температурѣ ниже 20°. Но если кристаллизовать сѣрнонатріевую соль между 20 и 30°, то хотя полученные кристаллы и содержатъ въ составѣ своемъ воду, но въ меньшемъ количествѣ, т. е. менѣе 10 частицъ.

На воздухѣ кристаллы глауберовой соли вывѣтриваются и скоро распадаются въ порошокъ. При нагрѣваніи соль эта сначала плавится въ своей кристаллизаціонной водѣ, потомъ теряетъ большую часть этой воды и переходитъ въ твердую массу безводной сѣрнонатріевой соли.

Въ медицинѣ употребляютъ глауберову соль какъ слабительное.

Кислая сѣрнонатріевая соль $SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}\right. + 2\ aq.$ Эта соль приготовляется изъ средней сѣрнонатріевой соли точно также, какъ приготовляютъ кислую сѣрнокаліевую соль изъ соотвѣтствующей средней соли. Въ свойствахъ она также вполнѣ похожа на кислую сѣрнокаліевую соль.

Средняя угленатріевая соль $CO^{\prime\prime}\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.$. Въ видѣ дополненія къ изложенному на 215 стр. I т. Курса Химіи, скажемъ, что сода нерастворима въ спиртѣ, но въ водѣ она хорошо растворяется.

100 ч.	воды	при	10°	растворяютъ	12,1 *) ч.	соды.
„	„		38°	„	51,7 „	„
„	„		104°	„	45,5 „	„

*) При опредѣленіи этихъ чиселъ угленатріевая соль предположена находящеюся въ безводномъ состояніи.

Растворимость этой соли возрастаетъ слѣдовательно съ возвышеніемъ температуры воды, но только до опредѣленнаго предѣла (38°).

Кислая угленатріевая соль $CO''\left\{\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}\right.$. Способъ приготовленія этой соли намъ уже извѣстенъ. Она трудно растворяется въ водѣ и при нагрѣваніи отдѣляетъ половину углекислоты, превращаясь въ среднюю соль.

Растворъ ея при нагрѣваніи также разлагается; продолжительнымъ кипяченіемъ можно всю соль превратить въ среднюю.

Кислая угленатріевая соль встрѣчается въ водѣ нѣкоторыхъ источниковъ, напр. Виши, Пирмонта, Билина.

Полуторная угленатріевая соль. Вода нѣкоторыхъ озеръ въ Египтѣ, Мексикѣ и Индіи содержитъ угленатріевую соль, которую въ большихъ количествахъ пускаютъ въ торговлю подъ именемъ троны или урао. Трона отличается большою твердостью и на воздухѣ не вывѣтривается. Составъ этой соли изображенъ въ формулѣ:

$$\left(CO''\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.\right),\ 2\ CO''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. +\ 2\ aq.$$

Гидратъ натрія (ѣдкій натръ) $\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O$. Это соединеніе приготовляютъ, разлагая известью растворъ угленатріевой соли; способы приготовленія и очищенія совершенно тѣ же, что и для ѣдкаго кали, и требуютъ такихъ же предосторожностей.

Ѣдкій натръ есть одно изъ сильнѣйшихъ основаній; онъ на влажномъ воздухѣ расплывается, образуя маслообразную жидкость, изъ которой со временемъ выдѣляются порошковатые кристаллы угленатріевой соли. Ѣдкій натръ имѣетъ передъ ѣдкимъ кали то преимущество, что онъ дешевле послѣдняго и легче можетъ быть приготовленъ въ чистомъ видѣ, такъ какъ угленатріевая соль находится въ продажѣ въ весьма чистомъ видѣ.

Азотнонатріевая соль $\left.\begin{matrix}NO^2\\Na\end{matrix}\right\}O$. Эта соль, называемая обыкновенно кубическою селитрою, образуетъ въ Перу *) довольно толстый слой (въ нѣсколько сотъ квадратныхъ миль поверхности), прикрытый только слоемъ глины. Она поступаетъ въ торговлю въ очищенномъ видѣ; ее, впрочемъ, очень легко очистить, растворяя въ водѣ и выпаривая растворъ.

---

*) Неочищенная самородная кубическая селитра извѣстна въ Перу подъ названіемъ Каливе (Caliche).

Азотнонатріевая соль кристаллизуется въ ромбоэдрахъ, весьма похожихъ на кубы; она притягиваетъ влажность изъ воздуха, т. е. сырѣетъ, и не годится, слѣдовательно, для производства пороха.

100 ч. воды при $+$ 10° растворяютъ 23 ч. азотнонатріевой соли.
„ „ 119° „ 218,5 „ „

Въ спиртѣ соль эта также растворяется.

Кубическая селитра имѣетъ то важное преимущество предъ каліевою, что въ одинаковомъ вѣсѣ содержитъ болѣе азотной кислоты, потому что атомъ натрія легче атома калія.

Она употребляется въ производствѣ селитры и азотной кислоты.

Борнонатріевая соль (бура).

$$\left.\begin{array}{l} B'''\{O \\ \quad\; O \\ B'''\{ONa \\ \quad\; O \\ B'''\{ONa \\ \quad\; O \\ B'''\{O'' \end{array}\right\} + 10\,aq = B^4Na^2O^7 + 10\,aq$$

До первой четверти нынѣшняго столѣтія Европа снабжалась нечистою бурою исключительно изъ Азіи (Тибета и Китая). Въ Тибетѣ бура выдѣляется въ лѣтнюю пору изъ воды нѣкоторыхъ озеръ, осаждаясь на берегахъ въ видѣ мелкихъ, призматическихъ кристалловъ, желтоватаго или желтовато-зеленаго цвѣта и жирныхъ на ощупь. Очищеніемъ тибетской буры занимались въ прежнія времена преимущественно въ Венеціи, почему и бура получила названіе венеціянской. По составу призматическая бура вполнѣ соотвѣтствовала вышеприведенной формулѣ.

Въ нынѣшнее время приготовляютъ буру, употребляемую въ европейской техникѣ, искусственнымъ образомъ изъ тосканской борной кислоты, насыщая ее угленатріевою солью, и кристаллизуя растворъ. Искусственная бура содержитъ не болѣе 5 частицъ кристаллизаціонной воды; она окристаллована въ октаэдрахъ и извѣстна поэтому подъ именемъ октаэдрической.

Оба вида буры при нагрѣваніи теряютъ воду и превращаются въ бѣлую, рыхлую массу, называемую жженою бурою. При болѣе высокой температурѣ масса эта плавится въ прозрачное стекло, отличающееся свойствомъ растворять металлическіе окислы. На этомъ свойствѣ основывается употребленіе буры при спаиваніи металловъ, преимущественно золотыхъ и серебряныхъ вещей.

Металлы только въ такомъ случаѣ спаиваются между собою, если спаиваемыя поверхности совершенно чисты и, слѣдовательно, на-

ходятся въ непосредственномъ прикосновеніи другъ съ другомъ. Бура расплавляясь, покрываетъ въ видѣ лака поверхность металла; но если-бъ даже и образовалось немного окисла, то онъ растворится въ расплавленной бурѣ и вытечетъ вмѣстѣ съ нею при сжиманіи спаиваемыхъ поверхностей.

Кромѣ того бура употребляется при опытахъ съ паяльною трубкою; растворяя металлическіе окислы, она окрашивается ими въ различные цвѣта, по которымъ можно легко отличать одни металлы отъ другихъ.

Чтобы очистить самородную буру или тинкалъ, подвергаютъ ее повторенной кристаллизаціи, обработавъ предварительно небольшимъ количествомъ извести для удаленія жирныхъ веществъ, всегда сопровождающихъ ее.

Искусственная бура приготовляется во Франціи и Англіи (въ Ливерпулѣ) слѣдующимъ образомъ:

Въ деревянные чаны, внутри выложенные свинцомъ и нагрѣваемые паромъ, растворяютъ 1200 килогр. окристаллованной соды въ такомъ же количествѣ воды.

Въ горячій, концентрированный растворъ бросаютъ небольшими порціями (по 5 килогр. за разъ) до 1000 килогр. тосканской борной кислоты. При этомъ отдѣляется угольный ангидритъ и образуется борнонатріевая соль:

$$CO''\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right. + 4\left(B'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.\right) = \left.\begin{matrix}B'''\left\{\begin{matrix}O''\\O\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\begin{matrix}ONa\\O\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{\begin{matrix}ONa\\O\end{matrix}\right.\\ B'''\left\{O''\right.\end{matrix}\right\} + CO^2 + 6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$$

УГЛЕНАТРІЕВАЯ СОЛЬ. — БОРНАЯ КИСЛОТА. — БУРА. — УГОЛЬНЫЙ АНГИДРИТЪ. — ВОДА.

Когда ареометръ Боме покажетъ 21°, работу насыщенія считаютъ оконченною; тогда оставляютъ жидкость въ продолженіе 24 часовъ въ покоѣ, чтобы дать ей освѣтлиться, и потомъ чрезъ боковой нижній край спускаютъ ее въ свинцовые ящики для кристаллизаціи. Чѣмъ медленнѣе идетъ кристаллизація, тѣмъ крупнѣе образовавшіеся кристаллы.

Эти кристаллы имѣютъ форму косыхъ призмъ и содержатъ 10 частицъ воды, т. е. не менѣе 47 процентовъ. Отъ примѣси столь значительнаго количества воды перевозка этой буры обходится слишкомъ

дорого, поэтому предпочитаютъ ей буру октаэдрическую, содержащую всего только 5 частицъ воды (т. е. 30 проц.) Чтобы получить октаэдрическую буру, слѣдуетъ нѣсколько измѣнить ходъ фабрикаціи. Приготовляютъ горячій растворъ, показывающій 30° до 32° по ареометру Боме, и собираютъ кристаллы, осаждающіеся при 79° (начало кристаллизаціи) до 56°. При температурѣ, болѣе низкой, образуются кристаллы призматическіе.

Названіе борнонатріевой соли, данное бурѣ въ Химіи, собственно неправильное; бура на самомъ дѣлѣ, не есть простое металлическое производное отъ борной кислоты, но представляетъ собою двунатріевую соль втораго ангидрита тетраборной кислоты.

$$\left.\begin{array}{l} B'''\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right.\\ \quad O\\ B'''\}OH\\ \quad O\\ B'''\}OH\\ \quad O\\ B'''\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right. \end{array}\right\} - 2\left(\begin{array}{l}H\\H\end{array}\Big\} O\right) = \left.\begin{array}{l} B'''\{O''\\ \quad O\\ B'''\}OH\\ \quad O\\ B'''\}OH\\ \quad O\\ B'''\{O'' \end{array}\right\}$$

ТЕТРАБОРНАЯ КИСЛОТА (НЕИЗВѢСТНАЯ). ВОДА. 2-ОЙ АНГИДРИТЪ ТЕТРАБОРНОЙ КИСЛОТЫ (НЕИЗВѢСТЕНЪ).

$$\left.\begin{array}{l} B'''\{O''\\ \quad O\\ B'''\}OH\\ \quad O\\ B'''\}OH\\ \quad O\\ B'''\{O'' \end{array}\right\} + \begin{array}{l}Na\\Na\end{array}\Big\} = \begin{array}{l}H\\H\end{array}\Big\} + \begin{array}{l} B'''\{O''\\ \quad O\\ B'''\}ONa\\ \quad O\\ B'''\}ONa\\ \quad O\\ B'''\{O'' \end{array}$$

2-ОЙ АНГИДРИТЪ ТЕТРАБОРНОЙ КИСЛОТЫ. НАТРІЙ. ВОДОРОДЪ. ДВУНАТРІЕВАЯ СОЛЬ 2-ГО АНГИДРИТА ТЕТРАБОРНОЙ КИСЛОТЫ (БУРА).

Сѣрноватистонатріевая соль. Изучая кислоты сѣры, мы видѣли, что соль эта получается при кипяченіи крѣпкаго раствора сѣрнистонатріевой соли съ сѣрою. При выпариваніи процѣженнаго раствора изъ него осаждаются крупные, прозрачные кристаллы. Средняя сѣрнистонатріевая соль, необходимая для добыванія этой соли, удобно получается, если раздѣлить растворъ ѣдкаго натра на двѣ равныя части, насытить одну изъ нихъ сѣрнистымъ ангидритомъ, и потомъ прилить къ насыщенной жидкости другую часть.

$$1)\ \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right|O + SO^2 = SO''\left|\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}\right.$$

ѣдкій натръ. сѣрнистый ангидритъ. кислая сѣрнисто натріевая соль.

$$2)\ SO''\left|\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right|O = SO''\left|\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right|O$$

кислая сѣрнисто-натріевая соль. ѣдкій натръ. средняя сѣрнисто-натріевая соль. вода.

Сѣрноватистонатріевая соль получается въ крупныхъ кристаллахъ, горькихъ на вкусъ: она легко растворяется въ водѣ, но въ спиртѣ совсѣмъ нерастворима. Кристаллы ея содержатъ кристаллизаціонную воду и при нагрѣваніи до 45° плавятся въ ней; при осторожномъ нагрѣваніи можно выдѣлить изъ сѣрноватистонатріевой соли всю воду, такъ что сама она при этомъ не разложится, но въ болѣе сильномъ жару она распадается на среднюю сѣрнонатріевую соль и пятисѣрнистый натрій.

$$4\left(S^2O''\left|\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.\right) = Na^2S^5 + 3\left(SO^2{}''\left|\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.\right)$$

сѣрноватисто-натріевая соль. пятисѣрнистый натрій. сѣрнонатріевая соль.

При дѣйствіи кислотъ сѣрноватистонатріевая соль разлагается отдѣляется сѣрнистый ангидритъ и осаждается сѣра:

$$2\left(S^2O''\left|\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.\right) + 2\left(SO^2{}''\left|\begin{matrix}HO\\OH\end{matrix}\right.\right) = 2\left(SO^2\left|\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.\right)$$

сѣрноватистонатріевая соль. сѣрная кислота. сѣрнонатріевая соль.

$$+ 2SO^2 + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right| + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right|O\right)$$

сѣрнистый ангидритъ. сѣра. вода.

Сѣрноватистонатріевая соль получила, съ нѣкотораго времени, большую важность по приложенію къ фотографіи: ее употребляютъ для растворенія той части іодистаго серебра, которая не измѣнилась при дѣйствіи солнечныхъ лучей въ камерѣ-обскурѣ. Дѣйствительно, сѣрноватистонатріевая соль весьма легко растворяетъ хлористое, бромистое и іодистое серебро.

Кромѣ того она употребляется для удаленія избытка хлора, заключающагося въ бѣленыхъ тканяхъ: поэтому ее называютъ въ торговлѣ антихлоромъ.

Сѣрноватистонатріевая соль, расплавившаяся при 100° въ кристаллизаціонной водѣ, не кристаллизуется, какъ бы сильно ни охлаждать растворъ ея. Но если въ охлажденный растворъ бросить кристаллъ,

то мгновенно окристалловывается вся жидкость, съ сильнымъ возвышеніемъ температуры.

Хлорноватистонатріевая соль. ClNaO. Эта соль въ чистомъ видѣ не была получена, но можно приготовить растворъ смѣси ея съ хлористымъ натріемъ такимъ же способомъ, какъ приготовляютъ жавельскую воду. Эта смѣсь, извѣстная подъ именемъ лабаракской воды (liqueur de Labaraque), по свойствамъ и приложеніямъ ничѣмъ не отличается отъ жавельской воды. Она служитъ для бѣленія тканей и для очищенія воздуха.

СЕРЕБРО.

Къ стр. 219. **Хлористое серебро** $\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$. Хлористое серебро встрѣчается въ природѣ окристаллованнымъ въ видѣ кубовъ или октаэдровъ и составляетъ минералъ, извѣстный подъ именемъ роговой серебряной руды. Оно въ водѣ не растворяется и можетъ поэтому быть легко получено въ видѣ творожистой, клочковатой массы, если смѣшать растворъ азотносеребряной соли съ растворомъ хлористо-водородной кислоты или поваренной соли.

$$\left.\begin{matrix}NO^2\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O$$

азотносеребряная соль.	хлористый водородъ.	хлористое серебро.	азотная кислота.

Хлористое серебро въ чистой водѣ совершенно нерастворимо; но въ водѣ, содержащей поваренную соль, оно нѣсколько растворяется:

при 10° соленая вода растворяетъ $\frac{17}{10{,}000}$ вѣса заключающейся въ ней соли

„ 18° „ „ „ $\frac{24}{10{,}000}$ „ „ „

„ 100° „ „ „ $\frac{40}{10{,}000}$ „ „ „

Хлористое серебро весьма легко растворяется въ сѣрноватистонатріевой соли, въ ціанистомъ каліи и въ аммоніакѣ; хлористоводородная кислота также растворяетъ его, но только при кипяченіи.

При выпариваніи растворовъ въ аммоніакѣ или въ хлористоводородной кислотѣ, хлористое серебро выдѣляется въ видѣ октаэдрическихъ кристалловъ, вполнѣ тожественныхъ природнымъ.

Химическіе лучи спектра сильно дѣйствуютъ на хлористое серебро; отъ непосредственнаго дѣйствія солнечныхъ лучей соль эта немедленно окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ, но въ разсѣянномъ свѣтѣ окрашиваніе это идетъ значительно медленнѣе.

Красные и желтые лучи, которые, какъ извѣстно, не оказываютъ химическаго дѣйствія, совершенно не дѣйствуютъ на хлористое серебро: оно остается бѣлымъ, какъ будто находится въ темнотѣ.

При 260° хлористое серебро плавится и при охлажденіи превращается въ просвѣчивающую, роговидную массу, которую можно рѣзать ножемъ. Эту массу называютъ роговымъ серебромъ. Въ краснокалильномъ жару роговое серебро замѣтно испаряется.

Водородный газъ, въ моментѣ образованія, возстановляетъ изъ хлористаго серебра металлическое серебро; свободный водородъ производитъ это возстановленіе только при нагрѣваніи. Впрочемъ по наблюденіямъ г. Либена (Lieben) нѣкоторая часть хлористаго серебра, въ послѣднемъ случаѣ, остается въ неизмѣненномъ состояніи. Изъ этого слѣдуетъ, что способъ анализа, основывающійся на этомъ возстановленіи, не вполнѣ вѣренъ.

Въ нерасплавленномъ видѣ хлористое серебро легко разлагается желѣзомъ или цинкомъ. Чтобы произвести этотъ опытъ, берутъ нѣкоторое количество творожистаго хлористаго серебра, складываютъ его въ кучку и вставляютъ въ середину ея желѣзную полоску. Реакція возстановленія начинается въ центрѣ и, проникая далѣе и далѣе, доходитъ наконецъ до периферіи. Ртуть и хлористая мѣдь также оказываютъ на хлористое серебро возстановляющее дѣйствіе.

$$Cu^2Cl^2 + 2AgCl = 2CuCl^2 + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}$$

хлористая мѣдь. — хлористое серебро. — хлорная мѣдь. — серебро.

При кипяченіи хлористаго серебра съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали, выдѣляется окись серебра; но если къ жидкости прибавить сахару, то выдѣляется серебро въ совершенно чистомъ видѣ.

Изъ смѣси хлористаго серебра съ углекаліевою солью и съ хлористымъ натріемъ возстановляется, въ краснокалильномъ жару, королекъ металлическаго серебра.

$$4\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\right) = 2CO^2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} +$$

хлористое серебро. — углекаліевая соль. — угольный ангидритъ. — кислородъ.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

серебро. — хлористый калій.

Соединенія сѣры съ металлами, преимущественно съ металлами электроположительными, вступаютъ съ хлористымъ серебромъ въ реакцію двойнаго разложенія.

Бромистое серебро $\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}$ Бромистое серебро встрѣчается въ мексиканскихъ серебряныхъ рудахъ; его получаютъ, смѣшивая растворъ азотносеребряной соли съ растворомъ бромистаго серебра. Бромистое серебро имѣетъ почти всѣ свойства хлористаго, отличаясь отъ послѣдняго меньшею растворимостью въ аммоніакѣ и отношеніемъ къ лучамъ солнечнаго свѣта.

Приготовленное, при искусственномъ освѣщеніи, бромистое серебро представляетъ бѣлый, клочковатый осадокъ, который отъ дѣйствія разсѣяннаго дневнаго свѣта немедленно желтѣетъ, сохраняя этотъ цвѣтъ даже при самомъ сильномъ освѣщеніи.

Бромистое серебро можно получить въ видѣ 24-гранныхъ кристалловъ (правильной системы), но только при дѣйствіи бромистаго водорода на мелкораздробленное серебро. При выпариваніи аммоніачнаго раствора, оно не кристаллизуется.

Іодистое серебро $\left.\begin{matrix}Ag\\J\end{matrix}\right\}$. Іодистое серебро получается въ видѣ желтоватаго осадка при дѣйствіи іодистаго калія на азотносеребряную соль; оно встрѣчается окристаллованнымъ во многихъ серебряныхъ рудахъ. Въ аммоніакѣ оно почти не растворяется; отъ дѣйствія солнечнаго свѣта оно быстро измѣняетъ свойственный ему желтый цвѣтъ сначала въ бурый, а потомъ въ черный.

При дѣйствіи іодистоводородной кислоты на раздробленное металлическое серебро получаются кристаллы іодистаго серебра.

Іодистое серебро растворяется въ значительномъ количествѣ въ растворѣ іодистаго калія; изъ жидкости при выпариваніи кристаллизуется двойное соединеніе $\left.\begin{matrix}Ag\\K\end{matrix}\right\}I^2$.

Соединенія серебра съ двухатомными металлоидами.

Съ сѣрою серебро образуетъ только одно соединеніе, соотвѣтствующее формулѣ Ag^2S; съ кислородомъ оно образуетъ три соединенія: закись серебра Ag^4O, окись серебра Ag^2O и перекись серебра Ag^2O^2; важнѣйшій изъ окисловъ есть окись серебра.

Сѣрнистое серебро $\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}S$. Сѣрнистое серебро встрѣчается въ природѣ окристаллованнымъ въ формахъ правильной системы; этотъ минералъ извѣстенъ подъ именемъ серебрянаго блеска и составляетъ одну изъ важнѣйшихъ серебряныхъ рудъ.

Искусственно получають сѣрнистое серебро, если осаждать соль серебра сѣрнистымъ водородомъ:

$$2\left(\begin{matrix}NO^2\\Ag\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}S = 2\left(\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big\}S$$

азотносеребряная соль. — сѣрнистый водородъ. — азотная кислота. — сѣрнистое серебро.

Сѣрнистое серебро чернаго цвѣта; оно плавится въ краснокалильномъ жару и при охлажденіи принимаетъ видъ кристаллической массы, съ металлическимъ блескомъ, весьма похожей на серебряный блескъ.

Сѣрнистое серебро соединяется съ электроотрицательными сѣрнистыми металлами, каковы, напр., сѣрнистая сюрьма и сѣрнистый мышьякъ. Къ этимъ двойнымъ соединеніямъ принадлежатъ, напр., красная серебряная руда (Ag^3AsS^3), отличающаяся алмазнымъ блескомъ своихъ кристалловъ.

При окислительномъ обжиганіи, изъ сѣрнистаго серебра выдѣляется сѣрнистый ангидритъ, и получается металлическое серебро; отъ обжиганія съ поваренною солью получается серебро, которое также образуется отъ продолжительнаго дѣйствія хлорной мѣди на сѣрнистое серебро.

Окись серебра $\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big\}O$. Окись серебра получается въ видѣ свѣтлобураго тяжелаго осадка, при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей на растворъ азотносеребряной соли. Сначала образуется желтоватый, весьма непостоянный гидратъ $\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\Big\}O$, который, впрочемъ, весьма быстро переходитъ въ окись.

$$2\left(\begin{matrix}NO^2\\Ag\end{matrix}\Big\}O\right) + 2\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O = 2\begin{matrix}NO^2\\K\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$$

азотносеребряная соль. — ѣдкое кали. — азотнокалиевая соль. — окись серебра. — вода.

Окись серебра при нагрѣваніи разлагается на кислородъ и металлическое серебро; она нѣсколько растворяется въ водѣ и принадлежитъ къ сильнымъ основнымъ ангидритамъ, легко соединяясь съ кислотами, даже слабыми. Вода растворяетъ не болѣе $^1/_{3000}$ этой окиси; этотъ растворъ имѣетъ металлическій вкусъ и оказываетъ на окрашенные реактивы щелочное дѣйствіе, онъ разлагаетъ растворимыя галоидныя и фосфорныя соли.

Если обрабатывать окись серебра крѣпкимъ растворомъ аммоніака, то образуется черный, въ высшей степени гремучій порошокъ, извѣстный подъ именемъ гремучаго серебра. Мнѣнія химиковъ о со-

ставѣ этого тѣла различны; нѣкоторые принимаютъ его за $\left.\begin{matrix}Ag\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, другіе выражаютъ составъ его формулою $\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\\Ag\end{matrix}\right\}N$.

Азотносеребряная соль $\left.\begin{matrix}NO^2\\Ag\end{matrix}\right\}O$. Въ дополненіе къ сообщенному на стр. 221 скажемъ, что можно въ лабораторіяхъ получить эту соль еще другимъ, болѣе простымъ способомъ. Для этого обрабатываютъ растворъ азотныхъ солей мѣди и серебра растворомъ хлористаго натрія, тогда все серебро выдѣлястся въ видѣ хлористаго серебра. Осадокъ промываютъ, просушиваютъ и прокаливаютъ въ тиглѣ до красна, смѣшавъ его предварительно съ поташемъ и поваренною солью. Сломивъ охлажденный тигель, вынимаютъ королекъ совершенно чистаго серебра, образовавшійся при этой операціи. Въ заключеніе растворяютъ это серебро въ чистой азотной кислотѣ и получаютъ весьма чистую азотносеребряную соль.

Азотносеребряная соль кристаллизуется изъ кислыхъ растворовъ въ видѣ безцвѣтныхъ, широкихъ, листоватыхъ кристалловъ ромбической системы. Въ сплавленномъ видѣ она бѣлаго цвѣта и имѣетъ кристаллическое сложеніе. Отъ повторенныхъ плавленій соль эта частью разлагается, причемъ часть серебра переходитъ въ металлическое состояніе и окрашиваетъ массу въ черный цвѣтъ.

Растворъ азотносеребряной соли разлагается водородомъ: образуется азотная кислота, и осаждается серебро въ видѣ мелкаго порошка.

$$2\left(\left.\begin{matrix}NO^2\\Ag\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}$$

АЗОТНОСЕРЕБРЯНАЯ СОЛЬ. ВОДОРОДЪ. АЗОТНАЯ КИСЛОТА. СЕРЕБРО.

Азотносеребряная соль разлагается органическими веществами, въ присутствіи солнечныхъ лучей. Кожа окрашивается ею въ черный цвѣтъ; пятна, образуемыя этою солью на рукахъ, можно смыть растворами ціанистаго калія или сѣрноватистонатріевой соли.

Растворъ азотносеребряной соли (ляписа) обыкновенно употребляютъ для мѣтки бѣлья и для окрашиванія волосъ.

Мѣсто, на которомъ хотятъ поставить мѣтку, смачиваютъ слабымъ растворомъ углекатріевой соли, къ которому прибавлено нѣсколько камеди, подсушиваютъ и разглаживаютъ. На высушенномъ мѣстѣ пишутъ растворомъ азотносеребряной соли, къ которому прибавлено также нѣсколько камеди. Чтобы смыть мѣтку, произведенную этимъ

путемъ, слѣдуетъ продолжительно смачивать ее хлорною водою, и когда она побѣлѣетъ, обмываютъ ее сначала водою, а потомъ аммоніакальнымъ растворомъ.

Въ нѣкоторыхъ болѣзняхъ азотносеребряная соль принимается внутрь, преимущественно для леченія эпилепсіи. Больные, пользующіеся этимъ лекарствомъ, должны, впрочемъ, содержаться въ темнотѣ; въ противномъ случаѣ кожа ихъ почернѣетъ, въ слѣдствіе разложенія азотносеребряной соли дѣйствіемъ свѣта. Весьма, впрочемъ, сомнительно, производить ли это средство цѣлебное дѣйствіе на больной организмъ.

Дополненіе къ одноатомнымъ металламъ.

Соединенія аммоніака. — Изучая свойства аммоніака, мы видѣли, что остатокъ NH^4 (аммоній) имѣетъ отправленія одноатомнаго металла. Извѣстно множество соединеній этого радикала, важнѣйшія изъ которыхъ суть:

Сѣрнистый аммоній и сульфгидратъ аммонія;
Хлористый аммоній;
Сѣрноаммоніачная соль;
Азотноаммоніачная соль;
Углеаммоніачная соль.

Сѣрнистый аммоній и сульфгидратъ аммонія. — Если смѣшать, при низкой температурѣ (— 20°), два объема сѣрнистаго водорода съ четырьмя объемами сухаго аммоніакальнаго газа, то получатся безцвѣтныя, весьма непостоянныя кристаллическія иглы, состоящія изъ сѣрнистаго аммонія $\left.\begin{matrix}NH^4\\NH^4\end{matrix}\right\}S$. Но если смѣшать два эти газа въ равныхъ объемахъ, то образуется весьма летучее вещество, желтаго цвѣта, составъ котораго должно изобразить формулою $\left.\begin{matrix}NH^4\\H\end{matrix}\right\}S$.

Въ лабораторіяхъ вещества эти употребляются только въ видѣ растворовъ въ водѣ. Чтобы ихъ приготовить, пропускаютъ сѣрнистый водородъ въ водный растворъ аммоніака до насыщенія; тогда образуется сульфгидратъ аммонія:

$$\underset{\text{сѣрнистый водородъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{аммоніакъ.}}{NH^3} = \underset{\text{сульфгидратъ аммонія.}}{\left.\begin{matrix}NH^4\\H\end{matrix}\right\}S}$$

Если къ сульфгидрату прилить столько аммоніакальной жидкости,

сколько необходимо было для производства его, то онъ превратится въ сѣрнистый аммоній.

$$\left.\begin{matrix}NH^4\\H\end{matrix}\right\}S + NH^3 = \left.\begin{matrix}NH^4\\NH^4\end{matrix}\right\}S$$

СУЛЬФГИДРАТЪ АММОНІЯ. АММОНІАКЪ. СѢРНИСТЫЙ АММОНІЙ.

Растворы этихъ соединеній производятъ осадки почти со всѣми металлическими растворами; на этомъ основывается постоянное употребленіе ихъ при анализѣ минеральныхъ веществъ.

Хлористый аммоній (нашатырь) $\left.\begin{matrix}NH^4\\Cl\end{matrix}\right\}$. Газообразный аммоніакъ и газообразная хлористоводородная кислота соединяются между собою въ равныхъ объемахъ и образуютъ твердое тѣло — хлористый аммоній.

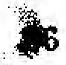
$$NH^3 + \left.\begin{matrix}H\\ \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}NH^4\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Но этимъ путемъ хлористый аммоній нигдѣ не добываютъ.

Долгое время весь нашатырь, потребляемый въ техникѣ, привозился изъ Египта. Жители этой безлѣсной страны употребляютъ, какъ топливо, сушеный верблюжій пометъ; сажа, которая садится при этомъ въ трубахъ, содержитъ много нашатыря; ее собираютъ и прокаливаютъ въ большихъ стеклянныхъ колбахъ. Нашатырь обращается въ пары и сгущается въ верхней части колбы, которую разбиваютъ и вынимаютъ изъ нея куски нашатыря.

Въ настоящее время приготовляютъ нашатырь, насыщая соляною кислотою промывныя воды съ газовыхъ заводовъ, жидкость, получаемую при перегонкѣ животныхъ веществъ, или гнилую мочу. Эти вещества содержатъ углеаммоніачную соль въ довольно значительномъ количествѣ.

Въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ, въ которыхъ соляная кислота дорога, выгодно замѣнить ее, въ производствѣ нашатыря изъ промывныхъ водъ, гипсомъ (сѣрноизвестковою солью). Для этого процѣживаютъ растворъ углеаммоніачной соли сквозь толстый слой гипса; тогда два эти тѣла вступаютъ другъ съ другомъ въ обмѣнное разложеніе, сопровождающееся образованіемъ углеизвестковой и сѣрноаммоніачной солей, изъ которыхъ послѣдняя переходитъ въ растворъ. Процѣженную жидкость сгущаютъ до 19° — 20° Б., прибавляютъ къ ней хлористаго натрія и кипятятъ; тогда въ жидкости опять происходитъ обмѣнное разложеніе: образуются сѣрнонатріевая соль и хлористый аммоній. Во время кипяченія большая часть сѣрнонатріевой соли осаждается. Когда прекратится дальнѣйшее осажденіе соли, то жидкость охлаждаютъ; въ такомъ случаѣ выдѣляется одинъ только нашатырь,



который въ холодной водѣ растворимъ значительно меньше, чѣмъ въ горячей, межд , тѣмъ какъ сопровождающая его сѣрнонатріевая соль остается въ жидкости, такъ какъ растворимость ея до 33° постоянно возрастаетъ.

Соль, добытую вышеописаннымъ путемъ, подвергаютъ возгонкѣ и отправляютъ въ торговлю подъ именемъ нашатыря. Хлористый аммоній кристаллизуется въ видѣ длинныхъ иглъ, составленныхъ изъ множества небольшихъ октаэдровъ. При температурѣ краснаго каленія нашатырь превращается въ пары не плавясь; его можно, впрочемъ, расплавить, нагрѣвая подъ давленіемъ, бо́льшимъ атмосфернаго, напр. въ запаянной трубкѣ.

Онъ растворяется въ 2,7 ч. холодной и въ 1 ч. кипящей воды; въ абсолютномъ спиртѣ онъ почти нерастворимъ.

При растворении нашатыря въ водѣ происходитъ значительное пониженіе температуры.

Окислы металловъ щелочей и щелочныхъ земель разлагаютъ хлористый аммоній: отдѣляется аммоніакальный газъ, и образуется хлористый металлъ.

$$2\begin{pmatrix} NH^4 \\ Cl \end{pmatrix} + Ca''O = CaCl^2 + 2NH^3 + H^2O$$

хлористый аммоній. — известь. — хлористый кальцій. — аммоніакъ. — вода.

Сѣрноаммоніачная соль $SO''^2\left\{\begin{matrix} ONH^4 \\ ONH^4 \end{matrix}\right.$. Мы уже знаемъ способъ заводскаго приготовленія этой соли. Чтобы очистить ее отъ примѣси органическихъ веществъ, соль слегка обжигаютъ; потомъ ее снова растворяютъ въ водѣ и вторично кристаллизуютъ.

Сѣрноаммоніачная соль получается въ безцвѣтныхъ кристаллахъ, изоморфныхъ сѣрнокаліевой соли; она растворяется въ двухъ частяхъ холодной и въ одной части кипящей воды и выдерживаетъ температуру до 180° не разлагаясь. При болѣе высокой температурѣ она разрушается, превращаясь мало-по-малу въ газообразные продукты.

Сѣрноаммоніачная соль есть самая дешевая изъ солей аммонія и со временемъ пріобрѣтетъ важное значеніе для сельскаго хозяйства, какъ источникъ азота.

Углеаммоніачная соль. Эта соль получается при перегонкѣ въ чугунныхъ ретортахъ смѣси мѣла (углеизвестковой соли) съ сѣрноаммоніачною солью; летучая углеаммоніачная соль сгущается въ охлажденныхъ частяхъ сосуда.

Она представляетъ массу бѣлую, просвѣчивающую, съ волокни-

стымъ сложеніемъ и аммоніачнымъ запахомъ. Соль эта показываетъ щелочную реакцію.

Если въ крѣпкій растворъ углеаммоніачной соли пропускать угольный ангидритъ до насыщенія, то изъ жидкости осаждаются безцвѣтные кристаллы углеаммоніачной соли $\left.\begin{matrix}CO''\\NH^4\\H\end{matrix}\right\}O^2$, не измѣняющіеся въ воздухѣ.

Если же насытить растворъ продажной углеаммоніачной соли крѣпкимъ аммоніакомъ, то изъ жидкости осаждаются кристаллы полуторной соли, легко вывѣтривающіеся на воздухѣ. Составъ полуторной углеаммоніачной соли выражается формулою: $(CO^2)^3(NH^4)^4H^2O$.

Строеніе частицы этого тѣла становится понятнымъ только тогда, когда мы допустимъ, что она образовалась путемъ соединенія двухъ частицъ кислой углеаммоніачной соли съ одною частицею средней соли.

$$\underset{\text{полуторная углеаммоніачная соль.}}{(NH^4)^4H^2O^3(CO^2)^3} = 2\underset{\text{кислая углеаммоніачная соль.}}{\left(\left.\begin{matrix}C''O\\H\\NH^4\end{matrix}\right\}O^2\right)} + \underset{\text{средняя углеаммоніачная соль.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\(NH^4)^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Средняя углеаммоніачная соль въ свободномъ состояніи до сихъ поръ не была получена.

Что относится до продажной углеаммоніачной соли, то должно полагать, что она состоитъ изъ такой смѣси кислой соли съ среднею, которая содержитъ больше кислой соли, чѣмъ соль, именуемая полуторною.

Азотноаммоніачная соль $\left.\begin{matrix}NO^2\\NH^4\end{matrix}\right\}O$. Эта соль получается при насыщеніи аммоніака или углеаммоніачной соли азотною кислотою и медленномъ выпариваніи жидкости.

Азотноаммоніачная соль кристаллизуется въ видѣ шестисторонних призмъ, которыя похожи на селитру и содержатъ 12% кристаллизаціонной воды. Она растворяется въ равномъ по вѣсу количествѣ горячей воды и въ двойномъ по вѣсу количествѣ холодной воды, съ сильнымъ пониженіемъ температуры. Поэтому ее употребляютъ для составленія охлаждающихъ смѣсей. Въ спиртѣ она нерастворима.

Раскаленный уголь, въ прикосновеніи съ этою солью, горитъ весьма яркимъ, красноватымъ пламенемъ, вслѣдствіе этого азотноаммоніачная соль получила названіе пламенной селитры (nitrum flammans).

При сильномъ нагрѣваніи соль эта распадается на воду и закись азота.

$$\left.\begin{matrix}NO^2\\NH^4\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}O$$

азотно-кал певая соль. вода. закись азота.

Она въ небольшомъ количествѣ заключается въ дождевой водѣ послѣ грозы.

Отличительные признаки солей аммонія.

Всѣ эти соли выдѣляютъ аммоніакальный газъ, если ихъ нагрѣть съ основаніями. Чтобы произвести этотъ опытъ, бросаютъ въ пробирку кусочекъ ѣдкаго кали, немного испытуемой соли и нѣсколько капель воды; потомъ вкладываютъ въ открытый конецъ пробирки смоченной красной лакмусовой бумаги и нагрѣваютъ пробирку. Если испытуемая соль есть аммоніакальная, то чрезъ нѣкоторое время выдѣляется аммоніакальный газъ, окрашивающій красную бумажку въ синій цвѣтъ. Если соли взять въ избыткѣ, то замѣчается ѣдкій запахъ, свойственный аммоніакальному газу.

(Къ стр. 221, въ конецъ статьи о группѣ одноатомныхъ металловъ). Взглядъ гг. Канницаро и Кекуле, можетъ быть, совершенно вѣренъ; однако, мы считаемъ нелишнимъ присовокупить, что возможно понимать строеніе двойныхъ галоидныхъ соединеній еще и другимъ путемъ, допустивъ, что галоиды дѣйствуютъ въ нихъ своею высшею атомностію, равною тремъ. На основаніи этого предположенія, должно выразить составъ двойной соли хлористаго натрія и хлористаго серебра формулою $\left.\begin{matrix}Ag\\K\end{matrix}\right\}Cl^2$, а строеніе частицы ея слѣдующимъ символическимъ изображеніемъ:

Cl Na

Ag Cl

КАЛЬЦІЙ.

Къ стран. 226. **Хлористый кальцій** $Ca''Cl^2$. Это тѣло получается при раствореніи бѣлаго мрамора въ чистой хлористоводородной кислотѣ; жидкость выпариваютъ до суха, твердый остатокъ плавятъ въ тиглѣ и выливаютъ на мраморную плиту. Отвердѣвшій хлористый кальцій разламываютъ на куски и потомъ, пока они еще теплы, плотно

закупориваютъ въ банки. Хлористый кальцій, приготовленный этимъ путемъ, представляетъ массу твердую, бѣлаго цвѣта.

Иногда не подвергаютъ хлористый кальцій плавленію, но ограничиваются простымъ выпариваніемъ раствора его до-суха. Въ такомъ случаѣ получается онъ въ видѣ губчатой, ноздреватой массы.

Но если крѣпкій растворъ этой соли, сгущенный выпариваніемъ, подвергнуть охлажденію, то осаждаются крупные ромбоэдрическіе кристаллы, содержащіе шесть частицъ воды. Составъ этихъ кристалловъ соотвѣтствуетъ формулѣ $Ca''\left.\begin{array}{l}Cl\\Cl\end{array}\right\} + 6\,aq.$

Сплавленный хлористый кальцій, какъ и губчатый, воды не содержатъ; но оба они сильно притягиваютъ влажность изъ воздуха расплываясь и отлично растворяются въ водѣ, отдѣляя много тепла.

На этихъ свойствахъ основывается употребленіе хлористаго кальція въ лабораторіяхъ для осушенія газовъ и для отдѣленія воды изъ летучихъ жидкостей.

Для первой цѣли предпочитаютъ употреблять губчатую соль, для второй — сплавленную.

Фосфорноизвестковыя соли. Такихъ солей извѣстны три:

Средняя соль..
$$\left.\begin{array}{rl} PO''' & \left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Ca'' \\ & \left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Ca'' \\ PO''' & \left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Ca'' \end{array}\right\}$$

Кислая соль . .
$$\left.\begin{array}{rl} PO''' & \left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Ca'' \\ & \left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Ca'' \\ PO''' & \begin{array}{l}OH\\OH\end{array} \end{array}\right\}$$

Двукислая соль
$$\left.\begin{array}{rl} PO''' & \begin{array}{l}OH\\OH\end{array} \\ & \left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Ca'' \\ PO''' & \begin{array}{l}OH\\OH\end{array} \end{array}\right\}$$

Средняя фосфорноизвестковая соль. Эта соль, извѣстная подъ невѣрнымъ названіемъ *основной*, есть главная составная часть

костей позвоночныхъ животныхъ. Кости содержатъ кромѣ средней фосфорноизвестковой соли еще соль углеизвестковую и органическое вещество.

Эта соль довольно часто встрѣчается въ природѣ; она входитъ въ болѣе или менѣе значительномъ количествѣ въ составъ почвы. Искусственнымъ образомъ ее получаютъ при дѣйствіи растворовъ смѣси фосфорнощелочной соли и аммоніака на растворъ хлористаго кальція; осадокъ промываютъ и просушиваютъ.

Средняя фосфорноизвестковая соль въ водѣ нерастворима; въ водѣ, содержащей углекислый газъ, она, впрочемъ, растворяется.

Присутствіе фосфорноизвестковой соли въ растеніяхъ хотѣли объяснить, опираясь на это свойство ея; но г. П. Тенаръ (Paul Thénard) показалъ, что растенія поглощаютъ фосфорноаммоніачную соль и растворимыя соли извести, отъ обмѣннаго разложенія которыхъ образуется соль фосфорноизвестковая.

Отъ дѣйствія кислотъ средняя фосфорноизвестковая соль превращается въ кислую.

При кипяченіи ея съ растворомъ угленатріевой соли образуются соли: углеизвестковая и фосфорнонатріевая.

$$(PO''')^2Ca^3O^6 + 3(CNa^2O^3) = 2(PO'''(NaO)^3) + 3(CCaO^3)$$

средняя фосфорноизвестковая соль.	угленатріевая соль.	фосфорнонатріевая соль.	углеизвестковая соль.

Кислая фосфорноизвестковая соль $(PO''')^2Ca^2H^2O^6 + 4\ aq$. Если смѣшать растворъ обыкновенной фосфорнонатріевой соли съ растворомъ хлористаго кальція, то получится бѣлый, студенистый осадокъ, принимающій современемъ кристаллическое сложеніе.

Эта соль обыкновенно называется среднею.

Двукислая фосфорнонатріевая соль $(PO''')^2Ca''H^4O^6$. Эта соль получается при дѣйствіи сѣрной кислоты на среднюю фосфорноизвестковую соль (жженыя кости); когда разложеніе кончилось, обливаютъ водою, которая растворяетъ кислую соль, между тѣмъ какъ сѣрноизвестковая соль остается въ осадкѣ.

$$\left.\begin{matrix} PO''' \left\{\begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix}\right. \\ PO''' \left\{\begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. \begin{matrix} \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Ca'' \\ \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Ca'' \\ \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Ca'' \end{matrix} + 2\left(SO^{2}{}'' \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.\right) = 2\left(SO^{2}{}'' \left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} Ca''\right) +$$

средняя фосфорноизвестковая соль.	сѣрная кислота.	сѣрноизвестковая соль

$$+ \begin{matrix} PO''' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ O \\ O \\ OH \\ OH \end{matrix} \right. \\ PO''' \end{matrix} \left. \begin{matrix} \\ \\ \left\{ Ca'' \right. \\ \\ \\ \end{matrix} \right\}$$

кислая фосфорно-известковая соль.

Эта соль обыкновенно называется кислою; она въ нечистомъ видѣ употребляется для добыванія фосфора.

МАГНІЙ.

Къ стр. 230. **Хлористый магній** $Mg''Cl^2$. При растворенія окиси или гидрата магнія въ хлористоводородной кослотѣ образуются: вода и хлористый магній.

$$Mg''O + 2\left(\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O + Mg''Cl^2$$

окись магнія. хлористый водородъ. вода. хлористый магній.

При выпариваніи раствора этой соли, въ жидкости происходитъ реакція обратная: вода и хлористый магній взаимно разлагаются, выдѣляется хлористоводородная кислота, и образуется окись магнія (магнезія).

Чтобы получить хлористый магній въ безводномъ состояніи, прибавляютъ къ раствору нашатыря; тогда образуется двойная соль нашатыря съ хлористымъ магніемъ, которая при выпариваніи не разлагается. Выпаривъ растворъ до-суха, складываютъ твердый остатокъ въ платиновый тигель и накаливаютъ до-красна; тогда двойная соль хлористаго магнія съ нашатыремъ разлагается: нашатырь улетучивается, между тѣмъ какъ хлористый магній плавится. При охлажденіи онъ твердѣетъ, превращаясь въ кристаллическія пластинки.

Свойство хлористаго магнія разлагаться подъ вліяніемъ кипящей воды со временемъ, быть можетъ, пріобрѣтетъ большую важность въ техническомъ отношеніи. Когда удается открыть простой и легкій способъ извлекать глауберову соль изъ маточныхъ разсоловъ солеваренъ, то едва ли станутъ добывать это тѣло искусственнымъ образомъ. Въ такомъ случаѣ хлористоводородная кислота перестанетъ быть побочнымъ продуктомъ и значительно возвысится въ цѣнѣ, такъ что окажется выгоднымъ добывать ее изъ хлористаго магнія, при содѣйствіи

кипящей воды. Хлористый магній, необходимый для этой операціи, заключается въ значительномъ количествѣ въ тѣхъ же маточныхъ разсолахъ, и достаточно будетъ подвергнуть эти жидкости перегонкѣ, чтобы получить дешевую хлористоводородную кислоту.

Присутствіе хлористаго магнія почти во всѣхъ водахъ есть причина слабой кислой реакціи перегнанной воды. Чтобъ избѣгнуть образованія ея, слѣдуетъ всыпать въ котелъ перегоннаго куба небольшое количество извести.

Окись магнія MgO. Это соединеніе, называемое въ аптекахъ жженою магнезіею (magnesia usta), получается при прокаливаніи гидрата магнія или солей угле- или азотномагніевыхъ. Обыкновенно добываютъ ее изъ угольной соли, прибѣгая къ добыванію изъ азотной соли только въ такихъ случаяхъ, когда требуется получить магнезію въ болѣе плотномъ видѣ. Окись магнія, приготовленная изъ углемагніевой соли, отличается чрезвычайною рыхлостью.

Магнезія имѣетъ видъ бѣлаго порошка и не плавится при самыхъ высокихъ температурахъ нашихъ печей; она растворяется только въ 50,000 ч. воды. Магнезія принадлежитъ къ числу сильныхъ основныхъ ангидритовъ; она весьма легко соединяется съ кислотами, образуя соли.

Магнезія служитъ весьма дѣйствительнымъ противоядіемъ въ отравленіяхъ кислотами мышьяка.

Гидратъ магнія (водная магнезія) $\left.\begin{matrix}Mg''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Этотъ гидратъ осаждается изъ растворовъ солей магнія, если къ нимъ прилить ѣдкой щелочи.

$$\underset{\text{сѣрномагніевая соль}}{\left.\begin{matrix}SO^{2}{}''\\Mg''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{сѣрнокаліевая соль.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2}{}''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{гидратъ магнія.}}{\left.\begin{matrix}Mg''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Осадокъ тщательно промываютъ.

Безводная магнезія (MgO), не слишкомъ сильно прокаленная, въ соприкосновеніи съ водою медленно съ нею соединяется, при чемъ жидкость, впрочемъ, не нагрѣвается замѣтнымъ образомъ.

$$\underset{\text{окись магнія.}}{Mg''O} + \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{гидратъ магнія.}}{\left.\begin{matrix}Mg''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Гидратъ магнія встрѣчается въ природѣ въ окристаллованномъ видѣ; минералъ этотъ извѣстенъ подъ именемъ бруцита и не былъ до сихъ поръ полученъ искусственно.

Сѣрномагніевая соль $\left.\begin{matrix}SO^{2}\\Mg''\end{matrix}\right\}O^{2} + 7\ aq$. Эту соль обыкновенно добываютъ изъ доломита (двойной угольной соли извести и магнезіи). Доломитъ толкутъ въ порошокъ и обливаютъ слабою сѣрною кислотою; тогда выдѣляется угольный ангидритъ, и образуется смѣсь сѣрныхъ солей извести и магнезіи. Сѣрномагніевая соль въ водѣ весьма хорошо растворяется, между тѣмъ какъ сѣрноизвестковая соль въ ней почти совершенно нерастворима. Соли эти отдѣляются другъ отъ друга процѣживаніемъ и кристаллизаціею.

Сѣрномагніевая соль, извѣстная въ медицинѣ подъ именемъ *англійской*, встрѣчается въ морской водѣ и во многихъ минеральныхъ водахъ (Эпсомъ, Зейдлицъ, Зейдшицъ).

Она кристаллизуется въ прозрачныхъ призмахъ ромбической системы, имѣетъ горькій и весьма непріятный вкусъ; растворяется въ 3,05 ч. холодной (14°) и въ 1,38 горячей воды (96°). Выдѣляясь изъ воднаго раствора при обыкновенной температурѣ, кристаллы ея содержатъ семь частицъ воды, но, измѣняя условія кристаллизаціи, можно получить ее въ кристаллахъ, содержащихъ 1, 2, 5, 8, . . . 12 частицъ воды; при 0° напр. она кристаллизуется съ 12 aq.

Сѣрномагніевая соль образуетъ съ сѣрнощелочными солями двойныя соединенія, кристаллизующія съ 6 частицами воды. Двойная сѣрная соль магнія и калія имѣетъ составъ, выраженный въ формулѣ:

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Mg''\end{matrix}\right\}O^{2},\quad \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^{2}\end{matrix}\right\}O^{2} + 6\ aq.$$

Сѣрномагніевая соль употребляется въ медицинѣ, какъ слабительное.

Доказано, что при процѣживаніи насыщеннаго раствора сѣрноизвестковой соли чрезъ слой соли углемагніевой образуется соль сѣрномагніевая,—фактъ, указывающій на исторію образованія сѣрномагніевой соли, заключающейся въ минеральныхъ водахъ. Весьма вѣроятно, что она образуется во время просачиванія воды, насыщенной гипсомъ, чрезъ слои доломита.

Углемагніевая соль. При дѣйствіи раствора сѣрномагніевой соли на соль углещелочную, замѣчается отдѣленіе угольнаго ангидрита и образованіе бѣлаго осадка. Осадокъ промываютъ, просушиваютъ и пускаютъ въ продажу въ видѣ четыреугольныхъ, весьма рыхлыхъ кусковъ. Эта соль извѣстна въ аптекахъ подъ именемъ *бѣлой магнезіи* (Magnesia alba). Составъ ея слѣдующій:

$$(CO'')^3Mg^4O^7 + 4\,aq = \left.\begin{array}{l} Mg''\left\{\begin{array}{l}O\\ \\ O\left.\right\}CO''\\ O\end{array}\right.\\ Mg''\left\{\begin{array}{l} \\ O\left.\right\}CO''\\ O\end{array}\right.\\ Mg''\left\{\begin{array}{l} \\ O\left.\right\}CO''\\ O\end{array}\right.\\ Mg''\left\{\right. \end{array}\right\} + 4\,aq.$$

Образованіе ея видно изъ уравненія:

$$4\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\ Mg\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 4\left(\begin{matrix}CO''\\ K^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 4\left(\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\Big\}O\right) =$$

сѣрномагніевая соль. углекаліевая соль. вода.

$$= 4\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\ K^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + (CO'')^3Mg''^4O^7 + 4\,aq + CO^2$$

сѣрнокаліевая соль. углемагніевая соль. угольный ангидритъ.

Бѣлая магнезія прилипаетъ къ языку; она не имѣетъ вкуса, хотя нѣсколько и растворяется въ водѣ. Въ кислотахъ она растворяется весьма легко, образуя соли магнія, между тѣмъ какъ угольный ангидритъ переходитъ въ свободное состояніе.

Если размѣшать бѣлую магнезію въ водѣ и пропустить чрезъ жидкость струю угольнаго ангидрита, то образуется кислая углемагніевая соль, которая переходитъ въ растворъ.

При выпариваніи раствора этой соли въ струѣ углекислаго газа, выдѣляются изъ него мелкіе призматическіе кристаллы средней безводной углемагніевой соли $\begin{matrix}CO''\\ Mg''\end{matrix}\Big\}O^2$. При медленномъ выпариваніи изъ раствора этого выдѣляются, при обыкновенной температурѣ, кристаллы, содержащіе 3 aq, а при низкой температурѣ. кристаллы, содержащіе 5 aq.

ЦИНКЪ.

Соединенія цинка съ одноатомными металлоидами.

Къ стр. 233. **Хлористый цинкъ** $Zn''\Big\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}$. Можно приготовить это тѣло, нагрѣвая цинкъ въ струѣ газообразнаго хлора; тогда металлъ сгораетъ, превращаясь въ бѣлую, маслообразную массу, со-

стоящую изъ хлористаго цинка. Дешевле и удобнѣе получается онъ при растворенiи цинка въ хлористоводородной кислотѣ.

$$Zn'' + 2\left(\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}\left.\right) = ZnCl^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

цинкъ. хлористый водородъ. хлористый цинкъ. водородъ.

Когда металлъ весь растворится, то жидкость процѣживаютъ, чтобы отдѣлить нечистоты, которыя заключаются въ продажномъ цинкѣ и въ растворъ не переходятъ. Потомъ выпариваютъ жидкость до-суха, остатокъ плавятъ, охлаждаютъ, разламываютъ на куски и закупориваютъ въ склянки.

Можно также прiостановить дальнѣйшее выпариванiе, когда жидкость достаточно сгущена; въ такомъ случаѣ изъ нея при охлажденiи выдѣляются кристаллы.

Хлористый цинкъ сѣраго цвѣта; онъ плавится при 250°, при 400° онъ начинаетъ превращаться въ парообразное состоянiе. Это тѣло сильно притягиваетъ влажность изъ воздуха и расплывается; растворяясь въ водѣ, оно значительно возвышаетъ температуру этой жидкости. Хлористый цинкъ употребляется для сохраненiя анатомическихъ препаратовъ. Въ спиртѣ хлористый цинкъ также растворяется. При нагрѣванiи этого раствора, спиртъ теряетъ элементы воды и превращается въ этиленъ C^2H^4 или въ эѳиръ $C^4H^{10}O$, смотря потому, въ какомъ количествѣ взятъ хлористый цинкъ.

$$C^2H^6O = H^2O + C^2H^4$$

спиртъ. вода. этиленъ.

$$2\,C^2H^6O = H^2O + C^4H^{10}O$$

спиртъ. вода. эѳиръ.

Бромистый цинкъ $Zn''\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$ получается какъ хлористый, и имѣетъ аналогическiя съ нимъ свойства.

Iодистый цинкъ $Zn''\left\{\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right.$. Это соединенiе получается при слабомъ нагрѣванiи iода и цинковыхъ стружекъ съ водою, до обезцвѣчиванiя жидкости. Iодистый цинкъ бѣлаго цвѣта; онъ растворимъ въ водѣ и кристаллизуется въ иглахъ. Растворъ его имѣетъ кисловатый, весьма непрiятный вкусъ.

Соединенiя цинка съ двухатомными металлоидами.

Окись цинка $Zn''O$. На заводахъ приготовляютъ окись цинка непосредственнымъ сожиганiемъ металла. Для этой цѣли накаливаютъ

цинкъ въ ретортахъ, похожихъ на газовыя, до превращенія его въ парообразное состояніе; образовавшіеся пары загораются сильнымъ потокомъ воздуха, нагрѣтымъ до 300°, и увлекающимъ продукты горѣнія въ рядъ камеръ, въ которыхъ окись цинка отлагается.

Окись цинка, приготовленная этимъ способомъ, имѣетъ видъ легкихъ, бѣлыхъ клочьевъ, которымъ старинные химики давали названіе философской шерсти (lana philosophica). Она постоянно бываетъ смѣшана съ металлическимъ цинкомъ, отъ котораго, впрочемъ, легко очищается отмучиваніемъ.

Совершенно чистую окись цинка легче получить, прокаливая гидратъ этого металла, или соли его (азотную, угольную, двухсѣрнистую). Послѣдняя изъ этихъ солей, т. е. двухсѣрнистоцинковая соль, получается при дѣйствіи сѣрнистаго ангидрита на мелкій порошокъ цинковой обманки (сѣрнистаго цинка), размѣшанной въ водѣ.

Окись цинка, при обыкновенной температурѣ, имѣетъ бѣлый цвѣтъ; если ее нагрѣвать, то она принимаетъ желтый оттѣнокъ, который, при охлажденіи, впрочемъ снова исчезаетъ. Добытая путемъ сожиганія металла, она имѣетъ видъ бѣлыхъ, весьма легкихъ клочьевъ; приготовленная изъ двухсѣрнистой соли — она представляетъ массу губчатую, но также легкую; добытая, наконецъ, изъ азотныхъ и угольныхъ солей она представляетъ тяжелый порошокъ.

Въ водѣ окись цинка почти не растворяется; вода, принимая не болѣе $^1/_{10000}$ этого соединенія, оказываетъ однако замѣтное дѣйствіе на лакмусовую бумагу.

Окись цинка принадлежитъ къ основнымъ ангидритамъ и легко вступаетъ съ кислотами въ реакцію двойнаго разложенія, образуя соли, изоморфныя солямъ магнія.

Окись цинка (цинковыя бѣлила) въ нынѣшнее время употребляются въ живописи; онѣ имѣютъ то преимущество предъ бѣлилами свинцовыми, что не вредятъ здоровью рабочихъ, и сверхъ того не чернѣютъ отъ сѣрнистоводородныхъ испареній.

Гидратъ цинка (водная окись) $\left.\begin{matrix} Zn'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$. Если къ раствору цинковой соли прилить ѣдкаго кали, то образуется бѣлый осадокъ гидрата цинка; осадокъ собираютъ на фильтрѣ и тщательно промываютъ, потому что онъ упорно удерживаетъ въ себѣ часть ѣдкаго кали.

При высокой температурѣ гидратъ выдѣляетъ одну частицу воды и превращается въ безводную окись цинка.

Гидратъ цинка вступаетъ съ кислотами въ реакцію двойнаго разложенія, образуя соли, происходящія путемъ замѣщенія водорода гидрата кислотными радикалами; онъ принадлежитъ, слѣдовательно, къ

основаніямъ, да притомъ къ довольно сильнымъ. Въ присутствіи болѣе сильныхъ основаній, напр. ѣдкихъ щелочей, гидратъ цинка принимаетъ на себя отправленія слабой кислоты, замѣщая заключающійся въ немъ водородъ металломъ.

$$\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Zn''\\(NO^2)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

ГИДРАТЪ ЦИНКА. АЗОТНАЯ КИСЛОТА. АЗОТНОЦИНКОВАЯ СОЛЬ. ВОДА.

$$\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Zn''\\K_2\end{matrix}\right\}O^2$$

ГИДРАТЪ ЦИНКА. ѢДКОЕ КАЛИ. ВОДА. ЦИНКАТЪ КАЛІЯ.

Сѣрноцинковая соль (цинковый купоросъ) $\left.\begin{matrix}SO^{2}{''}\\Zn''\end{matrix}\right\}O^2$. Въ лабораторіяхъ приготовляютъ эту соль, растворяя цинкъ въ слабой сѣрной кислотѣ:

$$Zn'' + \left.\begin{matrix}SO^{2}{''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2}{''}\\Zn''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

ЦИНКЪ. СѢРНАЯ КИСЛОТА. СѢРНОЦИНКОВАЯ СОЛЬ. ВОДОРОДЪ.

Растворъ этой соли выпариваютъ и охлаждаютъ для кристаллизаціи.

На заводахъ приготовляютъ соль путемъ обжиганія, при невысокой температурѣ, природной цинковой обманки (сѣрнистаго цинка). Продуктъ обжиганія обрабатываютъ водою и полученный растворъ кристаллизуютъ выпариваніемъ.

$$Zn''S + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}SO^{2}{''}\\Zn''\end{matrix}\right\}O^2$$

СѢРНИСТЫЙ ЦИНКЪ. КИСЛОРОДЪ. СѢРНОЦИНКОВАЯ СОЛЬ.

Для удобства перевозки, соль обыкновенно плавятъ въ своей кристаллизаціонной водѣ, потомъ выливаютъ въ формы и даютъ ей такимъ образомъ видъ кирпичей.

Сѣрноцинковая соль растворяется при обыкновенной температурѣ въ двухъ или трехъ частяхъ воды; при этой же температурѣ она кристаллизуется изъ растворовъ съ 7 частицами воды. Измѣняя условія кристаллизаціи, можно получить эту соль въ кристаллахъ, содержащихъ различное количество кристаллизаціонной воды, но всегда кристаллы сѣрноцинковой соли изоморфны кристалламъ сѣрномагніевой соли, содержащимъ одинаковое количество воды.

Сѣрноцинковая соль легко соединяется съ солями сѣрнощелочными, образуя двойныя соли, которыя кристаллизуются съ 6 частицами воды; сѣрноцинкокаліевая соль по составу соотвѣтствуетъ формулѣ;

$$\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Zn^{\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2,\ \left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 6\ aq.$$

При сильномъ накаливаніи сѣрноцинковая соль разлагается, оставляя остатокъ, состоящій изъ окиси цинка.

Въ промышлености она извѣстна подъ именемъ бѣлаго или цинковаго купороса (капраса); ее употребляютъ въ красильномъ искусствѣ и въ медицинѣ.

Перекись цинка $Zn''O^2$. Это соединеніе получается при дѣйствіи перекиси водорода на окись цинка.

$$\underset{\text{окись цинка.}}{Zn''O} + \underset{\text{перекись водорода.}}{H^2O^2} = \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{перекись цинка.}}{Zn''O^2}$$

Сѣрнистый цинкъ $Zn''S$. Это тѣло встрѣчается въ природѣ окристаллованнымъ въ форму правильныхъ октаэдровъ; оно извѣстно подъ именемъ цинковой обманки. Въ лабораторіяхъ его получаютъ, осаждая растворъ цинковой соли сѣрнистымъ аммоніемъ или сѣрнистымъ каліемъ:

$$\underset{\text{сѣрноцинковая соль.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Zn^{\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{сѣрнистый калій.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{сѣрнокалиевая соль.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{сѣрнистый цинкъ.}}{Zn''S}$$

При обжиганіи, сѣрнистый цинкъ превращается, смотря по температурѣ, въ сѣрноцинковую соль или въ сѣрнистый ангидритъ и окись цинка.

$$1)\ \underset{\text{сѣрнистый цинкъ.}}{Zn''S} + \underset{\text{кислородъ.}}{2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{сѣрноцинковая соль.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Zn^{\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$2)\ \underset{\text{сѣрнистый цинкъ.}}{2Zn''S} + \underset{\text{кислородъ.}}{3\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{сѣрнистый ангидритъ.}}{2SO^2} + \underset{\text{окись цинка.}}{2Zn''O}$$

Сѣрнистый цинкъ растворяется въ кислотахъ, съ выдѣленіемъ сѣрнистаго водорода.

$$\underset{\text{сѣрнистый цинкъ.}}{Zn''S} + \underset{\text{хлористый водородъ.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{хлористый цинкъ.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{сѣрнистый водородъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}$$

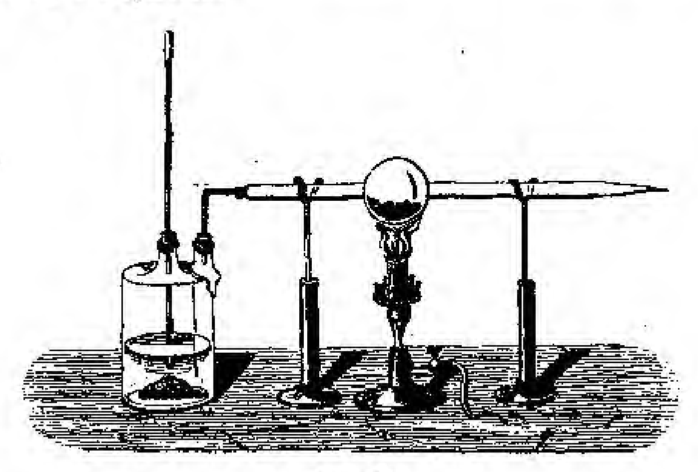
Углецинковая соль. Средняя углецинковая соль встрѣчается въ природѣ и извѣстна въ минералогіи подъ названіемъ **галмея**. Гал-

мей находится большею частью сплошными массами, иногда попадается онъ въ ромбоэдрахъ и извѣстенъ въ такомъ случаѣ подъ именемъ цинковаго шпата.

МѢДЬ.

Къ стр. 236. Химически чистая мѣдь получается при разложеніи окиси этого металла водороднымъ газомъ.

Чтобы произвести это разложеніе, помѣщаютъ чистую окись мѣди въ стеклянной шарикъ, выдутый въ срединѣ стеклянной трубки; одинъ изъ концевъ трубки приводятъ въ сообщеніе съ приборомъ, служащимъ для выдѣленія водорода, другой же конецъ трубки сообщенъ съ наружнымъ воздухомъ.



Фиг. 10.

Когда можно быть увѣреннымъ, что выдѣляющійся водородъ вытѣснилъ весь воздухъ изъ трубки, то приступаютъ къ нагрѣванію окиси мѣди на газовой или спиртовой лампѣ *); тогда образуются водяные пары, между тѣмъ какъ мѣдь переходитъ въ свободное состояніе.

$$Cu''O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + Cu''$$

окись мѣди. водородъ. вода. мѣдь.

Разложеніе окончено, когда болѣе не образуется водянаго пара.

---

*) Если нагрѣть окись раньше полнаго вытѣсненія воздуха изъ прибора, то можетъ произойти опасный взрывъ, потому что въ трубкѣ заключается гремучая смѣсь—водородъ съ воздухомъ.

Къ стр. 237. Мѣдь, какъ элементъ двухатомный, можетъ прямо соединяться съ двумя одноатомными радикалами или съ однимъ радикаломъ двухатомнымъ, и образовать насыщенныя соединенія. Такимъ образомъ происходитъ рядъ сложныхъ тѣлъ, заключающихъ простой атомъ мѣди. Сюда принадлежатъ:

Хлорная (двухлористая) мѣдь	$CuCl^2$
Бромная мѣдь	$CuBr^2$
Іодная мѣдь	CuJ^2
Окись мѣди	CuO
Гидратъ окиси мѣди	$Cu(HO)^2$
Сѣрная мѣдь	CuS

и различныя соли окиси мѣди, образующіяся путемъ замѣщенія четнаго числа атомовъ водорода въ кислотахъ атомомъ Cu.

Но двухатомность мѣди можетъ быть причиною еще другаго явленія. При нѣкоторыхъ условіяхъ два атома этого металла соединяются между собою, вымѣнивая при этомъ только по одной единицѣ сродства и образуя новую двухатомную группу, какъ видно изъ изображенія.

$$\begin{matrix} Cu \\ \mid \\ Cu \end{matrix} = (Cu^2)''$$

Група Cu^2, будучи также двухатомна, въ свою очередь также способна вступать въ соединенія съ хлоромъ, бромомъ, іодомъ, кислородомъ и т. д., и образовать тѣла, довольно постоянныя. Этотъ рядъ соединеній заключаетъ въ себѣ двойной атомъ мѣди $(Cu^2)''$, принимающій на себя отправленія простаго атома $(Cu)''$.

Група $(Cu^2)''$ входитъ въ составъ:

Хлористой мѣди	Cu^2Cl^2
Бромистой мѣди	Cu^2Br^2
Іодистой мѣди	Cu^2J^2
Фтористой мѣди	Cu^2Fl^2
Закиси мѣди	Cu^2O
Сѣрнистой мѣди	Cu^2S

и различныхъ, впрочемъ, весьма непостоянныхъ солей закиси мѣди, образующихся путемъ замѣщенія четнаго числа атомовъ типическаго водорода кислотъ двухатомною групою $(Cu^2)''$.

Кромѣ этихъ двухъ рядовъ соединеній, мѣдь образуетъ съ кислородомъ перекись CuO^2, добываемую дѣйствіемъ перекиси водорода на гидратъ окиси мѣди, и мѣдную кислоту, составъ которой не опредѣленъ съ точностью.

Двухатомный характеръ, свойственный кислороду, есть причина, на основанiи которой нѣсколько атомовъ этого тѣла могутъ вступить въ соединенiя съ однимъ атомомъ мѣди. Изъ двухъ атомовъ кислорода каждый можетъ вымѣнять одну единицу сродства съ мѣдью и по одной единицѣ между собою и образовать насыщенное соединенiе, какъ видно изъ изображенiя:

O O

Cu

Соединенiя, содержащiя простой атомъ мѣди. Важнѣйшiя изъ нихъ суть: хлорная мѣдь, сѣрная мѣдь, окись мѣди, гидратъ окиси, соли сѣрномѣдная, азотномѣдная и углемѣдная.

Хлорная (двухлористая) мѣдь $Cu''Cl^2$. Это соединенiе образуется при непосредственномъ дѣйствiи хлора на мѣдь или при растворенiи окиси мѣди въ хлористоводородной кислотѣ.

$$Cu'' + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = Cu''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$$

мѣдь. хлоръ. хлорная мѣдь.

$$Cu''O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + Cu''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$$

окись мѣди. хлористый водородъ. вода. хлорная мѣдь.

Хлорная мѣдь растворима въ водѣ и въ спиртѣ; при выпариванiи воднаго раствора, получаются кристаллы $Cu''Cl^2 + 2aq.$ въ видѣ зеленоватосинихъ тѣлъ.

Растворъ хлорной мѣди въ спиртѣ горитъ превосходнымъ зеленымъ пламенемъ.

Сѣрная мѣдь $Cu''S$. Это тѣло не встрѣчается въ природѣ въ отдѣльномъ состоянiи; его обыкновенно приготовляютъ, пропуская сѣрнистый водородъ чрезъ водный растворъ мѣдной соли.

$$Cu''Cl^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + Cu''S$$

хлорная мѣдь. сѣрнистый водородъ. хлористый водородъ. сѣрная мѣдь.

Сѣрная мѣдь выдѣляется изъ жидкости въ видѣ чернаго порошка, который легко притягиваетъ кислородъ изъ воздуха, превращаясь въ сѣрномѣдную соль.

$$Cu''S + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\Cu''\end{matrix}\right\}O^2$$

сѣрная мѣдь. кислородъ. сѣрномѣдная соль.

При нагрѣваніи сѣрная мѣдь отдѣляетъ половину сѣры и превращается въ сѣрнистую мѣдь Cu^2S.

$$4CuS = 2Cu^2S + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\}$$

сѣрная мѣдь. сѣрнистая мѣдь. сѣра.

Окись мѣди. CuO. Это соединеніе получается: 1) при накаливаніи металлической мѣди въ прикосновеніи съ воздухомъ; тогда на поверхности ея образуется слой окиси, который легко отдѣляется; 2) при прокаливаніи азотномѣдной соли окиси; 3) при кипяченіи гидрата окиси мѣди съ водою.

Окись мѣди, полученная однимъ изъ этихъ способовъ, представляетъ порошокъ чернаго цвѣта, который не разлагается и не плавится даже при весьма высокой температурѣ. Отъ дѣйствія сильнаго жара порошокъ окись мѣди превращается, впрочемъ, въ массу чрезвычайно твердую, которая на изломѣ показываетъ желтоватый цвѣтъ. Очень можетъ быть, что эта твердая, желтоватая масса представляетъ собою особое аллотропическое состояніе мѣдной окиси.

Окись мѣди принадлежитъ къ основнымъ ангидритамъ и вступаетъ съ кислотами въ реакцію двойнаго разложенія, образуя соли окиси. Она употребляется въ лабораторіяхъ при анализѣ органическихъ соединеній.

Гидратъ окиси мѣди (водная окись мѣди) $\left.\begin{matrix}Cu''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Этотъ гидратъ получается при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей на растворъ хлорной мѣди, или какой либо соли окиси мѣди. Образовавшійся осадокъ тщательно промываютъ и просушиваютъ при обыкновенной температурѣ; онъ синевато-сѣраго цвѣта.

Если растворъ кипятить нѣсколько времени съ осадкомъ, то послѣдній отдѣляетъ воду и превращается въ черный порошокъ окиси; при нагрѣваніи осадка на голомъ огнѣ отдѣленіе воды происходитъ еще быстрѣе.

$$\left.\begin{matrix}Cu''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + Cu''O$$

гидратъ окиси мѣди. вода. окись мѣди.

Гидратъ окиси мѣди растворяется въ аммоніакѣ, и образуется жидкость превосходнаго темносиняго цвѣта.

Сѣрномѣдная соль окиси (мѣдный купоросъ) $\left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ Cu^{\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2$. Въ лабораторіяхъ приготовляютъ эту соль, растворяя мѣдь въ сѣрной кислотѣ, разведенной половиннымъ количествомъ воды; растворъ выпариваютъ и кристаллизуютъ.

$$\underset{\text{мѣдь.}}{Cu^{\prime\prime}} + 2\left(\left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2\right) = \underset{\text{мѣдный купоросъ.}}{\left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ Cu^{\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2} + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + \underset{\text{сѣрнистый ангидритъ.}}{SO^2}$$

сѣрная кислота. — вода.

Удобнѣе всего извлечь соль изъ остатковъ отъ добыванія сѣрнистаго ангидрита.

На заводахъ приготовляютъ сѣрномѣдную соль окиси прокаливая сѣрнистую мѣдь въ сильной струѣ воздуха. Чтобы имѣть сѣрнистую мѣдь, прокаливаютъ въ пламенной печи старую мѣдную обшивку кораблей до-красна, потомъ насыпаютъ въ печь сѣры, и закрываютъ всѣ отверстія. Образовавшуюся при этомъ сѣрнистую мѣдь Cu^2S превращаютъ въ основную сѣрномѣдную соль, прокаливая ее въ сильной струѣ воздуха. Остатки обжиганія опускаютъ въ котлы съ водою, содержащею въ себѣ нѣсколько сѣрной кислоты. Въ растворѣ получается средняя сѣрномѣдная соль, которую кристаллизуютъ выпариваніемъ.

Продажный мѣдный купоросъ почти всегда содержитъ примѣсь желѣзнаго купороса. Лучшій способъ освободить его отъ этой примѣси заключается въ раствореніи купороса въ водѣ и въ осажденіи раствора, предварительно подкисленнаго, сѣрнистымъ водородомъ. При этомъ осаждается одна только мѣдь въ видѣ соединенія съ сѣрою; осадокъ промываютъ и подвергаютъ одновременному дѣйствію воздуха и воды. Сѣрная мѣдь при этомъ превращается, окисляясь, въ мѣдный купоросъ, который кристаллизуется при выпариваніи процѣженной жидкости.

Мѣдный купоросъ растворимъ въ водѣ, но въ спиртѣ не растворяется; изъ раствора онъ выдѣляется въ видѣ синихъ кристалловъ, содержащихъ пять частицъ кристаллизаціонной воды $\left.\begin{matrix} SO^{2\prime\prime} \\ Cu^{\prime\prime} \end{matrix}\right\} O^2 + 5aq.$

При нагрѣваніи до 100° сѣрномѣдная соль отдѣляетъ 4 частицы воды; послѣднюю частицу она удерживаетъ съ большою силою и отдѣляетъ ее только при 243°. Безводная сѣрномѣдная соль представляетъ порошокъ бѣлаго цвѣта, очень похожій на муку. Присутствіе самаго незначительнаго количества воды достаточно, чтобы воз-

вратить бѣлому порошку его первоначальный синій цвѣтъ; поэтому высушенный мѣдный купоросъ считается драгоцѣннымъ реактивомъ для открытія присутствія воды.

Кристаллы сѣрномѣдной соли изоморфны съ кристаллами солей сѣрномагніевой, сѣрноцинковой и сѣрнокаліевой, если они содержатъ пять частицъ воды. Съ сѣрнощелочными солями мѣдный купоросъ образуетъ двойныя соли. Кромѣ того онъ легко соединяется съ сѣрными солями магнія, цинка, закиси желѣза и т. д., образуя кристаллы съ пятью частицами воды, если въ нихъ преобладаетъ мѣдь, и кристаллы съ семью частицами воды, когда преобладаетъ другой металлъ. Кристаллы этихъ тѣлъ изоморфны, если содержатъ одинаковое количество воды.

При сильномъ накаливаніи мѣдный купоросъ разлагается на кислородъ, сѣрнистый ангидритъ и окись мѣди.

При осажденіи раствора этой соли недостаточнымъ количествомъ основанія, образуется нерастворимая основная сѣрномѣдная соль, которая въ водѣ не растворяется.

Если къ раствору сѣрномѣдной соли прибавить столько аммоніака, чтобы снова растворить образовавшійся осадокъ, и потомъ прилить спирту къ синей жидкости, то получится красивый синій осадокъ, состоящій изъ сѣрномѣдноаммоніачной соли. Составъ этого соединенія выраженъ въ формулѣ: $\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Cu'' \end{matrix}\right\} O^2, 6NH^3 + H^2O$.

Азотномѣдная соль окиси $Cu'' \left\{\begin{matrix} ONO^2 \\ HNO^2 \end{matrix}\right.$ Эту соль приготовляютъ, растворяя мѣдь въ слабой азотной кислотѣ и выпаривая растворъ. Изъ сгущенной жидкости, при охлажденіи, осаждаются крупные кристаллы красиваго синяго цвѣта, содержащіе кристаллизаціонную воду.

При нагрѣваніи кристаллы азотномѣдной соли сначала плавятся въ кристаллизаціонной водѣ, потомъ вода эта улетучивается, и соль, переходя въ безводное состояніе, начинаетъ разлагаться, превращаясь въ зеленую, основную соль; но при болѣе возвышенной температурѣ она совершенно разлагается, и въ остаткѣ получается черная окись мѣди.

Углемѣдная соль окиси. Если къ раствору мѣднаго купороса прилить углещелочной соли, то образуется свѣтлосиній осадокъ, который чрезъ нѣкоторое время превращается въ зеленый порошокъ основной углемѣдной соли. Составъ этой соли слѣдующій:

$$\left.\begin{array}{l} Cu''\left\{\begin{array}{l} OH \\ O \end{array}\right. \\ \qquad\quad \left.\right\} CO'' \\ Cu''\left\{\begin{array}{l} O \\ OH \end{array}\right. \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{r} (Cu'')_2 \\ CO'' \\ H^2 \end{array}\right\} O^4$$

Зеленая углемѣдная соль употребляется въ живописи подъ именемъ минеральной зелени; она находится въ большомъ количествѣ въ природѣ и составляетъ минералъ, извѣстный подъ именемъ малахита.

Малахитъ отличается красивымъ зеленымъ цвѣтомъ и употребляется на выдѣлку различныхъ предметовъ роскоши: вазъ, колоннъ, прессъ-папье и проч. На Уралѣ минералъ этотъ встрѣчается въ столь значительномъ количествѣ, что его тамъ обрабатываютъ, какъ отличную мѣдную руду.

Въ природѣ встрѣчается еще другая основная углемѣдная соль, содержащая три атома мѣди; эта соль, извѣстная въ минералогіи подъ именемъ мѣдной лазури, употребляется на обойныхъ фабрикахъ, въ истертомъ видѣ, подъ именемъ горной сини. Мѣдная лазурь отличается красивымъ, синимъ цвѣтомъ.

Соединенія, содержащія двойной атомъ мѣди $(Cu^2)''$.

Хлористая мѣдь Cu^2Cl^2. Простѣйшій способъ добыванія этого тѣла заключается въ раствореніи металлической мѣди въ царской водкѣ, содержащей весьма немного азотной кислоты; къ жидкости приливаютъ воды, тогда выдѣляется хлористая мѣдь въ видѣ бѣлаго кристаллическаго порошка.

Хлористая мѣдь также получается при раствореніи закиси мѣди въ кипящей хлористоводородной кислотѣ; если растворъ охладить, то выдѣляются мелкіе безцвѣтные тетраэдрическіе кристаллы этой соли.

Можно, наконецъ, добыть хлористую мѣдь, прокаливая хлорную мѣдь, изъ которой при этомъ выдѣляется половина хлора.

$$\underset{\text{хлорная мѣдь.}}{2CuCl^2} = \underset{\text{хлоръ.}}{\left.\begin{array}{l} Cl \\ Cl \end{array}\right\}} + \underset{\text{хлористая мѣдь.}}{Cu^2Cl^2}$$

Хлористая мѣдь есть тѣло бѣлаго цвѣта, весьма мало растворяющееся въ водѣ, но растворимое въ хлористоводородной кислотѣ и въ аммоніакѣ. На воздухѣ она зеленѣетъ, притягивая кислородъ и превращаясь въ хлоръ-окись мѣди Cu^2Cl^2O; кромѣ того она отличается способностью поглощать окись углерода, но при кипяченіи раствора газъ этотъ снова отдѣляется. Аммоніачный растворъ хлористой мѣди, соединяясь съ углеводородами ряда C^nH^{2n-2}, образуетъ взрывчатые

осадки, изъ которыхъ, при нагрѣванiи съ хлористоводородною кислотою, снова выдѣляются углеводороды въ неизмѣнномъ видѣ.

Сѣрнистая мѣдь Cu^2S. Сѣрнистая мѣдь встрѣчается въ природѣ въ видѣ превосходныхъ ромбическихъ кристалловъ. Минералъ этотъ извѣстенъ подъ именемъ мѣднаго блеска; онъ чернаго цвѣта, имѣетъ слабый металлическiй блескъ, дотого мягокъ, что легко рѣжется ножемъ, и плавится въ пламени свѣчи. Плотность его = 5,0.

Искусственно получается сѣрнистая мѣдь при обжиганiи мѣди, смѣшанной съ избыткомъ сѣры; лишняя сѣра улетучивается. Чтобы масса была ровнѣе, т. е. чтобы не оставалась примѣсь металлической мѣди, продуктъ перваго обжиганiя растираютъ и, смѣшавъ его съ новымъ количествомъ сѣры, подвергаютъ его вторичному обжиганiю.

При нагрѣванiи сѣрнистой мѣди на воздухѣ, она превращается въ сѣрномѣдную соль окиси, если температура не слишкомъ высока; въ противномъ случаѣ она распадается на окись мѣди и сѣрнистый ангидритъ. При накаливанiи окиси мѣди съ сѣрнистою мѣдью, оба тѣла разлагаются: выдѣляется сѣрнистый ангидритъ, и образуется металлическая мѣдь.

$$\underset{\text{сѣрнистая мѣдь.}}{Cu^2S} + \underset{\text{окись мѣди.}}{2CuO} = \underset{\text{мѣдь.}}{4Cu} + \underset{\text{сѣрнистый ангидритъ.}}{SO^2}$$

Закись мѣди Cu^2O. Это тѣло встрѣчается въ природѣ иногда въ видѣ сплошныхъ массъ краснаго цвѣта, а иногда въ видѣ превосходныхъ красныхъ кристалловъ правильной системы. Минералъ этотъ извѣстенъ подъ именемъ красной мѣдной руды.

Искусственно можно получить закись мѣди, въ видѣ темнокраснаго порошка, различными способами.

При кипяченiи раствора уксусномѣдной соли съ глюкозою, осаждается красный кристаллическiй осадокъ, состоящiй изъ закиси мѣди.

Обыкновенно прокаливаютъ смѣсь, состоящую изъ

мѣднаго купороса	100 ч.
соды.	28 ч.
мѣдныхъ опилковъ.	25 ч.

Прокаленную массу подвергаютъ продолжительной промывкѣ для удаленiя хлористаго натрiя и излишка соды и получаютъ закись мѣди въ видѣ кристаллическаго темнокраснаго порошка.

Закись мѣди въ закрытомъ сосудѣ плавится безъ измѣненiя; но при прокаливанiи ея на воздухѣ, она превращается въ окись.

Въ хлористоводородной кислотѣ она растворяется, превращаясь въ хлористую мѣдь.

Отъ дѣйствія азотной кислоты закись мѣди окисляется и переходитъ въ азотномѣдную соль окиси, при нагрѣваніи съ сильными кислотами она разлагается на металлическую мѣдь и на окись мѣди, изъ которыхъ послѣдняя растворяется въ кислотѣ.

$$\underset{\text{закись мѣди.}}{Cu^2O} + \underset{\text{сѣрная кислота.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{мѣдь.}}{Cu} + \underset{\text{сѣрномѣдная соль окиси.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Cu^{\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Въ аммоніакѣ закись мѣди растворяется, образуя безцвѣтную жидкость, которая быстро притягиваетъ кислородъ изъ воздуха и принимаетъ превосходный синій цвѣтъ.

РТУТЬ.

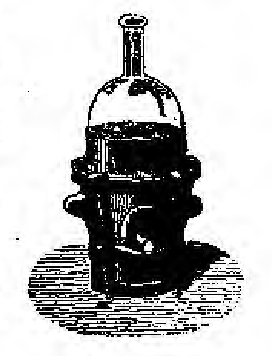
Къ стр. 241. **Соединенія, содержащія простой атомъ ртути** (Hg). **Хлорная ртуть** (сулема) $Hg''\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$. Эта соль можетъ быть получена при непосредственномъ дѣйствіи хлора на ртуть; обыкновенно ее приготовляютъ, подвергая смѣсь сѣрнортутной соли окиси съ хлористымъ натріемъ возгонкѣ

$$1)\ \underset{\text{ртуть.}}{Hg''} + \underset{\text{хлоръ}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{хлорная ртуть.}}{Hg''Cl^2}$$

$$2)\ \underset{\text{сѣрнортутная соль окиси}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Hg^{\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2} + 2\underset{\text{хлористый натрій.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{сѣрнонатріевая соль.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{хлорная ртуть.}}{Hg'\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Возгонка производится въ большой стекляной колбѣ (фиг. 11), нагрѣваемой въ песчаной ваннѣ; сулема возгоняется и осаждается въ верхней, холодной части колбы.

Сѣрнортутная соль окиси обыкновенно содержитъ въ примѣси нѣкоторое количество сѣрнортутной соли закиси, отъ дѣйствія которой на хлористый натрій образуется каломель. Чтобы избѣжать образованія каломели къ смѣси прибавляютъ нѣсколько перекиси марганца. Отъ дѣйствія хлористаго натрія и свободной кислоты, всегда сопровождающей сѣрнортутную соль, на перекись марганца, образуется немного свободнаго хлора, превращающаго каломель, по мѣрѣ его образованія, въ сулему.



Фиг. 11.

$$Hg^2Cl^2 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = 2Hg''Cl^2$$

каломель. хлоръ. сулема.

Когда возгонка кончилась, разбиваютъ колбу и вынимаютъ изъ нея сулему.

Сулема безцвѣтна; она хорошо растворяется въ холодной и въ теплой водѣ. Въ спиртѣ она растворяется лучше, чѣмъ въ водѣ, а въ эѳирѣ лучше, чѣмъ въ спиртѣ. Изъ спиртоваго раствора осаждаются, при выпариваніи, призматическіе кристаллы; при возгонкѣ получаются кристаллы октаэдрическіе.

Плотность сулемы = 6,5; она плавится при 265°, кипитъ при 295°; пары ея безцвѣтны, плотность ихъ = 9,42.

При дѣйствіи возстановляющихъ веществъ, напр. хлористаго олова, на растворъ сулемы получается бѣлый осадокъ хлористой ртути (каломель); если смѣсь кипятить, то ртуть отдѣляется въ металлическомъ видѣ.

Если влить въ аммоніакъ растворъ сулемы, то образуется бѣлый осадокъ, называемый хлористымъ меркурамидомъ; составъ этого осадка выраженъ въ формулѣ:

$$\left.\begin{matrix}Hg''\\Hg''\\H^4\end{matrix}\right\} N^2,Cl^2.$$

Но если влить аммоніакъ въ растворъ сулемы, то также получится бѣлый осадокъ, составъ котораго видѣнъ изъ формулы: $(HgCl^2)^3 Hg''H^4N^2$. Это тѣло можно принять за соединеніе хлорной ртути съ меркурамидомъ.

Бѣлокъ образуетъ съ сулемою нерастворимое соединеніе, составъ котораго съ точностью не опредѣленъ.

Съ хлористыми соединеніями металловъ щелочей сулема легко образуетъ двойныя соединенія, выражаемыя формулою.

$$\left.\begin{matrix}Hg''\\Cl^2\end{matrix}\right\}, 2 \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Сулема принадлежитъ къ числу сильнѣйшихъ ядовъ; въ случаѣ отравленія этимъ тѣломъ слѣдуетъ дать больному сначала одинъ или два стакана бѣлковой воды, а потомъ рвотнаго. Отъ дѣйствія бѣлковой воды сулема переходитъ въ нерастворимое состояніе и не можетъ быть, слѣдовательно, поглощаема животными тканями.

Сулему употребляютъ съ большимъ успѣхомъ для предохраненія дерева отъ гніенія и отъ дѣйствія насѣкомыхъ.

Бромная ртуть $Hg''\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$. Это соединенiе приготовляется на манеръ сулемы и имѣетъ одинаковыя съ нею свойства.

Iодная ртуть $Hg''\left\{\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right.$. Это тѣло можетъ быть приготовлено непосредственнымъ дѣйствiемъ iода на ртуть или путемъ двойнаго разложенiя. Растираютъ смѣсь 200 ч. ртути съ 254 ч. iода въ ступкѣ, смочивъ ее предварительно небольшимъ количествомъ спирта; когда масса приняла красивый красный цвѣтъ и, при изслѣдованiи подъ лупой, не показываетъ болѣе отдѣльныхъ шариковъ металлической ртути, то останавливаютъ растиранiе.

Чтобы приготовить iодную ртуть путемъ двойнаго разложенiя, вливаютъ растворъ 318 ч. iодистаго калiя въ растворъ 271 ч. сулемы; тогда образуется красивый оранжево-красный осадокъ iодной ртути.

$$\underset{\text{хлорная ртуть.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} = \underset{\text{iодистый калiй.}}{2\left(\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{хлористый калiй.}}{2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{iодная ртуть.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right.}$$

Iодная ртуть растворяется въ избыткѣ реактивовъ, т. е. если взять одну изъ солей, необходимымъ для ея образованiя мокрымъ путемъ, въ избыткѣ, то осадокъ снова перейдетъ въ растворъ.

Iодная ртуть растворяется въ большомъ количествѣ въ горячемъ растворѣ iодистаго калiя и, при охлажденiи жидкости, частью осаждается въ видѣ превосходныхъ квадратооктаэдровъ краснаго цвѣта.

При высокой температурѣ iодная ртуть сначала плавится въ желтую жидкость, а потомъ возгоняется въ видѣ красивыхъ кристалловъ ромбической системы. При растиранiи желтые кристаллы эти принимаютъ красный цвѣтъ и замѣчается отдѣленiе тепла. Желтые кристаллы iодной ртути принадлежатъ къ четвертой кристаллографической системѣ, красные кристаллы ея ко второй системѣ; iодная ртуть принадлежитъ, слѣдовательно, къ тѣламъ диморфнымъ.

Iодная ртуть употребляется въ медицинѣ, главнымъ образомъ, какъ наружное средство.

Iодная ртуть соединяется съ iодистыми соединенiями металловъ, щелочей, образуя тѣла такого состава:

$$\left.\begin{matrix}Hg''\\J^2\end{matrix}\right\},\ 2\left.\begin{matrix}M\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Сѣрная ртуть $Hg''S$. Это тѣло можетъ быть получено двумя различными способами: возгоняютъ смѣсь сѣры со ртутью и осаждаютъ растворъ ртутной соли окиси сѣрнистымъ водородомъ.

$$Hg''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + Hg''S$$

хлорная ртуть. сѣрнистый водородъ. хлористый водородъ. сѣрная ртуть.

Сѣрная ртуть, добытая путемъ осажденія, представляетъ массу черного цвѣта. Эту массу просушиваютъ, засыпаютъ въ колбу и подвергаютъ возгонкѣ; тогда на холодныхъ частяхъ накопляется кристаллическая масса красно-фіолетоваго цвѣта. Эти кристаллы тожественны съ кристаллами, встрѣчаемыми въ природѣ; они извѣстны подъ именемъ киновари.

Сѣрная ртуть принадлежитъ, слѣдовательно, къ тѣламъ диморфнымъ. При высокой температурѣ она превращается въ пары, не измѣняясь въ составѣ, ежели она защищена отъ доступа воздуха; но ежели ее обжигать на воздухѣ, то она разлагается: сѣра отдѣляется въ видѣ сѣрнистаго ангидрита, а ртуть обращается въ пары.

$$Hg''S + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = SO^2 + Hg''$$

сѣрная ртуть. кислородъ. сѣрнистый ангидритъ. ртуть.

Плотность самородной киновари = 8, 1, плотность искусственной иногда бываетъ не выше 7,65, кристаллы киновари отклоняютъ плоскость поляризаціи влѣво; очень, впрочемъ, вѣроятно, что со временемъ удастся получить кристаллы киновари, которые имѣютъ способность отклонять поляризованный лучъ вправо.

Высшій сортъ киновари извѣстенъ въ живописи подъ именемъ вермильона. Его приготовляютъ подвергая смѣсь изъ

ртути	300	ч.
сѣры	114	ч.
воды	400	ч.
поташа	75	ч.

растиранію въ ступкѣ въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ. Образовавшуюся черную массу держатъ нѣсколько времени при 50°, и время отъ времени помѣшиваютъ. При этомъ черный осадокъ быстро краснѣетъ; когда онъ получилъ надлежащій оттѣнокъ, его быстро промываютъ теплою водою.

До сихъ поръ еще не объяснено достаточно, почему сѣрная ртуть измѣняется и значительно улучшается въ цвѣтѣ, если ее привести въ прикосновеніе съ сѣрнистыми соединеніями металловъ щелочей.

Вермильонъ и киноварь употребляются въ живописи.

Окись ртути. Извѣстны два видоизмѣненія окиси ртути, одно изъ нихъ желто, другое красно.

Желтое видоизмѣненіе получается при осажденіи ртутной соли окиси ѣдкою щелочью.

$$\underset{\text{хлорная ртуть.}}{Hg''\begin{Bmatrix}Cl\\Cl\end{Bmatrix}} + 2\underset{\text{ѣдкое кали.}}{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O} = 2\underset{\text{хлористый калій.}}{\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{окись ртути.}}{Hg''O} + \underset{\text{вода.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O}$$

Эта окись ртути безводна; ее собираютъ на фильтрѣ, промываютъ и просушиваютъ.

Красную окись ртути приготовляютъ продолжительнымъ нагрѣваніемъ металлической ртути въ прикосновеніи съ воздухомъ, или осторожнымъ нагрѣваніемъ азотнортутныхъ солей закиси или окиси. Окись ртути, добытая путемъ нагрѣванія соли окиси, цвѣтомъ значительно краснѣе, чѣмъ та, которая получается при нагрѣваніи соли закиси.

Способъ нагрѣванія ртути въ соприкосновеніи съ воздухомъ въ настоящее время болѣе не употребляется.

Окись ртути разлагается при 400°; между температурою превращенія ртути въ окись и температурою распаденія этой окиси на ртуть и кислородъ существуетъ разность не болѣе какъ въ 50°.

Одна часть окиси ртути растворяется въ 20,000 до 30,000 частяхъ воды; растворъ этотъ не дѣйствуетъ на лакмусовую бумагу. Но если къ нему прибавить немного поваренной соли, то щелочная реакція ясно обнаруживается, потому что въ жидкости, вслѣдствіе обмѣннаго разложенія, образуются: хлорная ртуть и гидратъ натрія, изъ которыхъ послѣдній дѣйствуетъ на лакмусъ.

Синій лучъ разлагаетъ окись ртути, между тѣмъ какъ бѣлый лучъ на нее дѣйствія не оказываетъ.

Желтая окись ртути, приведенная въ прикосновеніе съ аммоніакомъ, вступаетъ съ элементами этого тѣла въ химическое соединеніе, не измѣняясь въ цвѣтѣ. Продуктъ этой реакціи есть сильное основаніе, легко соединяющееся съ кислотами, образуя соли. Составъ этого основанія представленъ въ формулѣ: $(Hg''O)^3\ N^2Hg''H^4 + 3\ H^2O$.

Допустивъ, что вода, въ немъ заключающаяся, есть кристаллизаціонная, можно изобразить составъ этого тѣла слѣдующею раціональною формулою:

$$\left.\begin{matrix}Hg''\\(Hg''OH)'\\(Hg''OH)'\\(Hg''OH)'\\H'\end{matrix}\right\}N^2 + 3\ aq.$$

т. е. основанiе это есть производное отъ удвоеннаго типа аммонiака, въ которомъ H^2 замѣщены двухатомною Hg'', а каждый изъ трехъ атомовъ водорода замѣщенъ одноатомнымъ остаткомъ $(Hg''OH)$.

$$\begin{matrix} O \\ \text{—} \\ Hg\ \ H \end{matrix} \text{ — } (Hg''OH)'$$

Азотнортутная соль окиси $Hg''\left\{\begin{matrix} ONO^2 \\ ONO^2 \end{matrix}\right.$. Если растворить ртуть въ избыткѣ кипящей азотной кислоты, сгустить жидкость и подвергнуть ее окончательному выпариванiю подъ колоколомъ воздушнаго насоса, то получатся кристаллы основной азотнортутной соли. Жидкость, изъ которой кристаллы эти выдѣлились, содержитъ въ растворѣ среднюю азотнортутную соль не кристаллизующуюся. Если къ этой жидкости прилить воды, то осаждается другая азотнортутная основная соль.

Сѣрнортутная соль окиси $\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Hg'' \end{matrix}\right\}O^2$. Эта соль получается при дѣйствiи избытка кипящей сѣрной кислоты на металлическую ртуть; она осаждается изъ жидкости въ видѣ кристаллическаго порошка или мелкихъ иглъ. Вода разлагаетъ соль: въ осадкѣ получается основная соль, извѣстная въ медицинѣ подъ названiемъ: **turpethum minerale**. Если это вещество продолжительно кипятить съ водою, то выдѣляется сѣрнистый ангидритъ, а въ остаткѣ получается перекись ртути. Составъ **turpethum minerale** слѣдующiй:

$$\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ \left(\begin{matrix} Hg \\ Hg \\ Hg \end{matrix}\left|\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}\right.\right)'' \end{matrix}\right|O^2$$

Хлористая ртуть (каломель) Hg^2Cl^2. Хлористая ртуть получается при растиранiи сулемы со ртутью, или при возгонкѣ смѣси сѣрнортутной соли закиси съ поваренною солью:

1) $$\underset{\text{сулема.}}{Hg''Cl^2} + \underset{\text{ртуть.}}{Hg''} = \underset{\text{каломель.}}{Hg^2Cl^2}$$

2) $$\underset{\text{сѣрнортутная соль закиси.}}{\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Hg^{2''} \end{matrix}\right\}O^2} + 2\underset{\text{хлористый натрiй.}}{\left(\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right)} = \underset{\text{сѣрнонатрiевая соль.}}{\left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ Na^2 \end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{каломель.}}{Hg^2Cl^2}$$

Эта соль также образуется при осажденiи ртутной соли закиси хлористоводородною кислотою.

$$Hg^{2\prime\prime}\begin{cases}ONO^2\\ONO^2\end{cases} + 2\begin{pmatrix}H\\Cl\end{pmatrix} = Hg^2Cl^2 + 2(NHO)^3$$

азотнортутная соль закиси. хлористый водородъ. каломель. азотная кислота.

Для медицинскаго употребленія стараются приготовить каломель въ видѣ тончайшаго порошка, чтобы потомъ легче было отмыть всю сулему. Этого достигають, производя возгонку въ колбѣ съ широкимъ и короткимъ горломъ; горло колбы вставляется въ пространный пріемникъ, гдѣ пары каломеля сгущаются прежде, нежели придутъ въ соприкосновеніе со стѣнками прибора.

Каломель производитъ на организмъ дѣйствіе слабительнаго; принятый внутрь въ небольшихъ, но часто повторенныхъ дозахъ, онъ производитъ сильное слюнотеченіе.

При возгонкѣ, хлористая ртуть кристаллизуется въ квадратныхъ призмахъ, съ октаэдрическою оконечностью. Призмы эти принадлежатъ ко второй кристаллографической системѣ.

Хлористая ртуть бѣлаго цвѣта; дѣйствіемъ свѣта она разлагается на ртуть и сулему.

$$Hg^2Cl^2 = HgCl^2 + Hg$$

каломель. сулема. ртуть.

Подобное же превращеніе претерпѣваетъ каломель во время перехода въ парообразное состояніе. Дѣйствительно, это соединеніе принадлежитъ къ числу тѣлъ, составляющихъ исключеніе изъ закона Ампера, такъ какъ плотность пара его вдвое менѣе нормальной. Весьма впрочемъ, вѣроятно, что пары его состоятъ изъ смѣси 2 объемовъ хлористой ртути и 2 объемовъ ртути, образовавшейся при высокой температурѣ путемъ диссоціаціи.

Каломель въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ не растворяется.

Кислоты азотная и хлористоводородная дѣйствуютъ на каломель. Первая изъ этихъ кислотъ превращаетъ его въ смѣсь сулемы съ азотнортутной солью окиси, вторая сполна превращаетъ его въ хлорную ртуть.

При нагрѣваніи съ хлористымъ каліемъ или хлористымъ натріемъ, каломель превращается въ сулему. Въ присутствіи органическихъ веществъ, кислотъ и кислорода воздуха, превращеніе это происходитъ даже при 38°—40°.

Этотъ фактъ многознаменателенъ: желудокъ всегда содержитъ свободную кислоту, воздухъ и кислоты, поэтому при леченіи каломелью должно избѣгать пріема въ пищу поваренной соли; въ противномъ случаѣ въ желудкѣ легко можетъ образоваться сулема, и больной подвергается опасности быть отравленнымъ.

Въ прикосновенiи съ аммонiакомъ, каломель превращается въ черную массу, составъ которой видѣнъ изъ формулы:

$$\left.\begin{matrix} Hg^{2\prime\prime} \\ Hg^{2\prime\prime} \\ H^4 \end{matrix}\right\} N^2Cl^2 = Hg^4N^2H^4,Cl^2.$$

Бромистая ртуть $Hg^{2\prime\prime}Br^2$. Эта соль добывается какъ хлористая и имѣетъ аналогическiя съ нею свойства. Въ медицинѣ она не употребляется.

Iодистая ртуть $Hg^{2\prime\prime}J^2$. Это тѣло получается при осажденiи азотнортутной соли закиси iодистымъ калiемъ.

$$Hg^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} ONO^2 \\ ONO^2 \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} NO^2 \\ K \end{matrix}\right\} O\right) + Hg^{2\prime\prime}J^2$$

азотнортутная соль закиси. — хлористый калiй. — азотнокалiевая соль. — iодистая ртуть.

Такъ какъ азотнортутная соль всегда содержитъ нѣсколько свободной кислоты, то во время реакцiи часть iода переходитъ въ свободное состоянiе, и превращаетъ часть iодистой ртути въ iодную.

Чтобы получить iодистую ртуть въ чистомъ видѣ, предпочитаютъ растирать, смоченную спиртомъ, смѣсь 200 ч. ртути съ 127 ч. iода.

Iодистая ртуть имѣетъ желтозеленоватый цвѣтъ. При быстромъ нагрѣванiи она улетучивается не разлагаясь, но при медленномъ отдѣляетъ половину металла и превращается въ iодную ртуть.

Iодистая ртуть въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ нерастворима; при нагрѣванiи съ iодистымъ калiемъ или iодистымъ натрiемъ часть ртути переходитъ въ свободное состоянiе, и образуется iодная ртуть, которая вступаетъ съ соединенiями щелочныхъ металловъ въ двойное соединенiе.

Iодистая ртуть употребляется въ аптекахъ, какъ матерiалъ для производства препаратовъ, предназначенныхъ для внутренняго употребленiя.

Сѣрнистая ртуть Hg^2S. Это тѣло весьма непостоянно; оно образуется при осажденiи ртутной соли закиси сѣрнистымъ водородомъ.

$$Hg^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix} ONO^2 \\ ONO^2 \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S = 2\left(\left.\begin{matrix} NO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O\right) + Hg^{2\prime\prime}S$$

азотнортутная соль закиси. — сѣрнистый водородъ. — азотная кислота. — сѣрнистая ртуть.

Но тотчасъ послѣ образованiя она распадается на металлическую ртуть и сѣрную ртуть.

$$Hg^{2\prime\prime}S = Hg^{\prime\prime} + Hg^{\prime\prime}S$$

сѣрнистая ртуть. — ртуть. — сѣрная ртуть.

Сѣрнистая ртуть имѣетъ черный цвѣтъ.

Закись ртути $Hg^{2\prime\prime}O$. Закись ртути есть порошокъ чернаго цвѣта, который получается при осажденіи азотнортутной соли закиси ѣдкимъ кали.

$$\underset{\text{азотнортутная соль закиси.}}{Hg^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}ONO^2\\ONO^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} = \underset{\text{азотнокаліевая соль.}}{2\left(\begin{matrix}NO^2\\K\end{matrix}\right\}O\Big)} + \underset{\text{вода.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{закись ртути.}}{Hg^{2\prime\prime}O}$$

Она также весьма непостоянна и также разлагается, на манеръ сѣрнистой ртути, на ртуть и окись ртути.

$$\underset{\text{закись ртути.}}{Hg^{2\prime\prime}O} = \underset{\text{ртуть.}}{Hg^{\prime\prime}} + \underset{\text{окись ртути.}}{Hg^{\prime\prime}O}$$

Азотнортутная соль закиси $\left.\begin{matrix}(NO^2)^2\\Hg^{2\prime\prime}\end{matrix}\right|O^2$. Это тѣло получается при раствореніи ртути въ избыткѣ холодной разведенной азотной кислоты. Чрезъ нѣкоторое время изъ жидкости осаждаются красивые кристаллы, въ видѣ ромбическихъ таблицъ. Эта соль растворяется въ небольшомъ количествѣ воды, но если прилить воды въ избыткѣ, то осаждается основная соль, между тѣмъ какъ часть средней соли остается растворенною въ азотной кислотѣ, перешедшей въ свободное состояніе.

Если привести избытокъ ртути въ соприкосновеніе съ разведенною холодною азотною кислотою, то образуются крупные кристаллы соли, составъ которыхъ изображенъ въ формулѣ:

$$\begin{matrix}Hg^{2\prime\prime}ONO^2\\ \}O\\ Hg^{2\prime\prime}\\ \}O\\ Hg^{2\prime\prime}ONO^2\end{matrix}$$

Сѣрнортутная соль закиси $\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Hg^{2\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2$. Эта соль употребляется въ производствѣ каломели. Чтобы ее получить, первоначально превращаютъ 8 ч. ртути въ соль окиси, которую потомъ растираютъ еще съ 8 частями ртути.

ЗОЛОТО.

Къ стр. 245. **Хлорное золото** (треххлорное золото) $Au^{\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$.

Это соединеніе получается при раствореніи чистаго металла въ

царской водѣ. Если остановить выпариванiе жидкости въ то время, когда при охлажденiи ея образуются кристаллы, то изъ нея осаждаются иглы, состоящiя изъ соединенiя хлористаго водорода съ хлористымъ золотомъ. Но если довести процессъ выпариванiя до конца, то получится жидкая, расплавленная масса, которая при охлажденiи затвердѣваетъ, превращаясь въ кристаллическiя иглы.

При 160° хлорное золото отдѣляетъ $^2/_3$ хлора и превращается въ нерастворимое въ водѣ хлористое золото; при 200° разлагается и хлористое золото, распадаясь на хлоръ и металлъ.

Хлорное золото легко растворятся въ водѣ, образуя жидкость красиваго желтаго цвѣта; при взбалтыванiи раствора съ хлоромъ, вода обезцвѣчивается, между тѣмъ какъ эѳиръ, принявъ все количество хлорнаго золота, окрашивается въ желтый цвѣтъ.

Хлорное золото, слѣдовательно, лучше растворяется въ эѳирѣ, чѣмъ въ водѣ.

Отъ дѣйствiя свѣта хлорное золото медленно разлагается; возстановленный металлъ осаждается на стѣнкахъ сосуда, въ которыхъ соль заключается.

Возстановляющiя вещества, каковы: желѣзныя соли закиси, щавелевая кислота и т. д., разлагаютъ хлорное золото, приводя металлъ въ свободное состоянiе:

1) $$2Au'''Cl^3 + 6\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\Fe''\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) =$$

хлорное золото. — желѣзный купоросъ. — вода.

$$3\left(\begin{matrix}(SO^2)\\Fe^{2vi}\\H^2\end{matrix}\Bigg\}O^2\right) + 6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}Au'''\\Au'''\end{matrix}\Big\}$$

основная сѣрножелѣзная соль окиси. — хлористый водородъ. — золото.

2) $$Au'''Cl^3 + 3\left(\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) = 6CO^2 + 6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}Au'''\\Au'''\end{matrix}\Big\}$$

хлорное золото. — щавелевая кислота. — угольный ангидритъ. — хлористый водородъ. — золото.

Если къ слабому раствору хлорнаго золота прилить хлористаго олова, содержащаго примѣсь хлорнаго олова, то получится красивый пурпуровый осадокъ, состоящiй не изъ чистаго золота, но изъ смѣси золота съ оловомъ и кислородомъ. Этотъ осадокъ извѣстенъ въ техникѣ подъ именемъ Кассiева пурпура и употребляется въ живописи на фарфорѣ и стеклѣ.

Растворъ хлорнаго золота производитъ на полотнѣ, кожѣ и всѣхъ вообще органическихъ тканяхъ пурпуровыя пятна.

Хлорное золото легко соединяется съ хлористыми металлами, образуя двойныя соли; изъ этихъ солей хорошо изслѣдованы только соединенія съ хлористыми металлами щелочей, составъ которыхъ представленъ въ формулахъ:

$Au'''Cl^3, KCl + 5aq.$ = хлорное золото и хлористый калій.
$Au'''Cl^3, NaCl + 4aq.$ = хлорное золото и хлористый натрій.
$Au'''Cl^3, NH^4Cl + 2aq.$ = хлорное золото и хлористый аммоній.

При дѣйствіи аммоніака на растворъ хлорнаго золота, образуется взрывчатый осадокъ, содержащій хлоръ, водородъ, азотъ, кислородъ и золото. Если осадокъ этотъ оставить продолжительное время въ прикосновеніи съ избыткомъ аммоніака, то изъ него отдѣляется хлоръ, и онъ становится еще болѣе взрывчатымъ. Составъ послѣдняго соединенія выражается формулою:

$$Au^2O^3, N^2H^6, H^2O.$$

Бромное золото $Au'''Br^3$. Оно получается при раствореніи золота въ смѣси кислотъ азотной и бромистоводородной; въ свойствахъ оно похоже на хлорное золото.

Іодистое золото $Au'''J$. Іодное золото ($Au'''J^3$) до сихъ поръ не было добыто; іодистое золото получается путемъ двойнаго разложенія.

Полуторная окись золота. Au^2O^3. Растворы ѣдкихъ щелочей съ хлорнымъ золотомъ осадка не образуютъ; но если жидкость, содержащую смѣсь этихъ веществъ, прокипятить и потомъ насытить уксусною кислотою, то образуется осадокъ. Составъ этого осадка, просушеннаго надлежащимъ образомъ, соотвѣтствуетъ формулѣ Au^2O^3. Окись золота растворяется въ кислотахъ бромисто и хлористоводородной, превращаясь въ хлорное или бромное золото; фтористоводородная кислота и кислородныя кислоты на нее не дѣйствуютъ, въ ѣдкихъ щелочахъ окись золота легко растворяется.

Основываясь на этихъ свойствахъ, должно смотрѣть на окись золота, какъ на кислотный ангидритъ.

Исторія образованія этого тѣла представлена въ слѣдующихъ уравненіяхъ:

$$1)\ \underset{\text{хлорное золото.}}{Au'''Cl^3} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{6\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right)} = \underset{\text{хлористый калій.}}{3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{вода.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)} +$$

$$+ \underset{\text{золотокаліевая.}}{\begin{matrix}Au'''\\K^3\end{matrix}\Big\}O^3}$$

$$2)\quad \left.\begin{matrix}Au'''\\K^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Au'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$$

золотокаліевая соль. — уксусная кислота. — уксусный калій. — гидрать золота (золотая кислота).

$$3)\quad 2\left(\left.\begin{matrix}Au'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3\right) = 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + Au^2O^3$$

гидратъ золота. — вода. — полуторная окись золота или золотой ангидритъ.

Золотокаліевая соль $Au'''K^3O^3$ кристаллизуетъ съ тремя частицами воды.

Закись золота Au^2O. Разлагая хлористое золото слабымъ растворомъ ѣдкаго кали, получимъ темнофіолетовый, нерастворимый порошокъ закиси золота, который при 250° отдѣляетъ кислородъ.

$$2\,AuCl + 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + Au^2O$$

хлористое серебро. — ѣдкій натръ. — хлористый натрій. — вода. — закись золота.

Закись золота не вступаетъ съ кислотами или основаніями въ реакцію двойнаго разложенія. Извѣстна, впрочемъ, одна двойная (золото-натріевая) соль сѣрноватистой кислоты, составъ которой изображенъ въ формулѣ:

$$\left.\begin{matrix}S^2O\\Na\\Au'\end{matrix}\right\}O^2$$

Золото, заключающееся въ этомъ соединеніи, имѣетъ въ немъ отправленіе одноатомнаго элемента.

Изъ раствора этой соли золото не осаждается ни желѣзнымъ купоросомъ, ни хлористымъ оловомъ. Если растворъ ея обрабатывать хлористымъ баріемъ, то осаждается золотобаріевая соль сѣрноватистой кислоты. Изъ послѣдней соли выдѣляется дѣйствіемъ сѣрной кислоты весь барій, въ растворѣ получается сѣрноватистозолотая соль.

Золотонатріевая соль сѣрноватистой кислоты употребляется въ дагерротипіи для укрѣпленія изображеній.

Сѣрное золото Au^2S^3 и **сѣрнистое золото** $Au'S$. Изъ холоднаго раствора хлорнаго золота въ водѣ сѣрнистый водородъ выдѣляетъ желтобурый осадокъ сѣрнаго золота, при тѣхъ же условіяхъ изъ кипящей жидкости образуется осадокъ сѣрнистаго золота.

Эти соединенія принадлежатъ въ кислотнымъ ангидросульфидамъ; они легко вступаютъ въ реакцію двойнаго разложенія съ щелочными сульфгидратами, и образуютъ растворимыя сульфосоли, отдѣляя при этомъ сѣрнистый водородъ.

$$Au^2S^3 + 6\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\Big) = \left.\begin{matrix}Au\\K^3\end{matrix}\right\}S^3 + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Big)$$

сѣрное золото. сульфгидратъ калія. золотокаліевая сульфосоль. сѣрнистый водородъ.

АЛЮМИНІЙ.

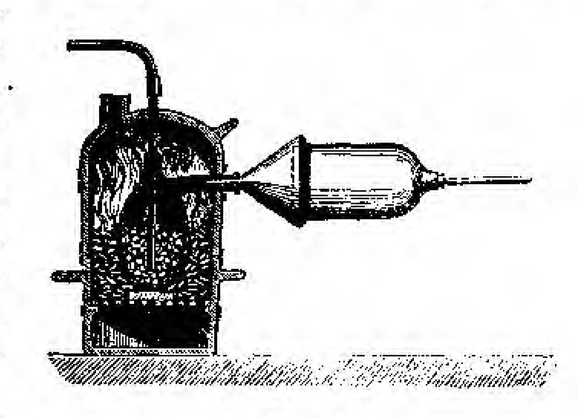
Соединенія алюминія съ одноатомными металлоидами.

Хлористый алюминій Al^2Cl^6. Это тѣло получается при дѣйствіи газообразнаго хлора на накаленные до-красна рыхлые шарики, состоящіе изъ смѣси окиси алюминія съ углемъ.

$$Al^2O^3 + 3\,C + 3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) = 3\,CO + \left.\begin{matrix}Al^2\\Cl^6\end{matrix}\right\}$$

окись алюминія. углеродъ. хлоръ. окись углерода. хлористый алюминій.

Приборъ, въ которомъ производятъ эту реакцію, устроенъ такъ же, какъ приборъ для хлористаго бора (см. фиг.), съ тою лишь разницею, что охладника (холодильника) для хлористаго алюминія, какъ тѣла мало летучаго, не нужно. Вмѣсто охладника употребляютъ стекляной колоколъ, вмазываемый широкимъ отверстіемъ своимъ въ воронку, которая узкою частью плотно вставляется въ горло реторты, въ которой происходитъ реакція.



Фиг. 11.

Въ колоколѣ сгущаются пары хлористаго алюминія.

Чтобы имѣть рыхлую смѣсь угля съ окисью алюминія, подвергаютъ тѣстообразную смѣсь, состоящую изъ масла, угля и окиси алюминія, прокаливанію; если къ этому тѣсту примѣшать достаточное количество хлористаго натрія, то получится двойная соль $Al^2Cl^6, (NaCl)^2$, считающаяся лучшимъ матеріаломъ для производства алюминія.

Хлористый алюминій кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ, иногда прозрачныхъ пластинокъ; онъ легко плавится и кипитъ, по наблюденіямъ Либиха, при 180°; на воздухѣ онъ дымится и очень скоро сырѣетъ, а при раствореніи въ водѣ сильно нагрѣвается. Водный растворъ этой соли разлагается при выпариваніи, превращаясь въ хлористый водородъ и гидратъ алюминія.

$$\underset{\text{хлористый алюминій.}}{Al^2Cl^6} + \underset{\text{вода.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{хлористый водогодъ.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{гидратъ алюминія.}}{\left.\begin{matrix}Al^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^6}$$

Это свойство хлористаго алюминія не позволяетъ добыть его путемъ растворенія окиси алюминія въ соляной кислотѣ.

Фтористый алюминій Al^2Fl^6. Г. Девиль получилъ это тѣло окристаллованнымъ въ кубахъ, накаливая въ трубкѣ изъ ретортнаго угля, вставленной въ другую глиняную трубку, окись алюминія, предварительно смоченную фтористоводородною кислотою и потомъ просушенную. Въ продолженіе всей операціи должно пропускать сквозь трубку струю водороднаго газа, чтобы увлечь пары фтористаго алюминія, образующіеся только въ ярко-краснокалильномъ жару. Подъ конецъ операціи находятъ въ холодной части трубки красивые кристаллы фтористаго алюминія.

Пробки, входящія въ составъ этого аппарата, должны состоять изъ угля; ихъ вмазываютъ въ трубку при помощи земли, смѣшанной съ коровьимъ пометомъ.

Фтористый алюминій въ водѣ нерастворяется; кислоты, даже самыя сильныя, на него не дѣйствуютъ. Двойная соль фтористаго алюминія и фтористаго натрія встрѣчается въ Гренландіи и извѣстна въ минералогіи подъ именемъ кріолита.

Соединенія алюминія съ двухатомными металлоидами.

Окись алюминія, или глиноземъ Al^2O^3. Глиноземъ встрѣчается въ природѣ въ окристаллованномъ видѣ. Окристаллованный глиноземъ нерѣдко имѣетъ, отъ примѣси металлическихъ окисловъ, превосходный цвѣтъ и считается въ такомъ случаѣ драгоцѣннымъ камнемъ. Естественный глиноземъ, окрашенный въ синій цвѣтъ, извѣстенъ подъ именемъ сапфира, красный глиноземъ называется рубиномъ, безцвѣтный и прозрачный — корундомъ *).

*) Тусклый корундъ называется наждакомъ.

Г. Девиль удалось получить эти тѣла искусственно слѣдующимъ образомъ: онъ всыпаетъ въ тигель изъ ретортнаго угля фтористаго алюминія, потомъ вставляетъ чашку, наполненную борнымъ ангидритомъ, покрываетъ тигель крышкой, вставляетъ его въ другой глиняный тигель и накаливаетъ въ продолженіе часа до-красна. Въ заключеніе вынимаютъ изъ охлажденнаго тигля красивые кристаллы корунда.

Борный ангидритъ и фтористый алюминій вступаютъ, при температурѣ краснокалильнаго жара, между собою въ реакцію обмѣннаго разложенія, сопровождающуюся образованіемъ фтористаго бора и окиси алюминія.

$$B^2O^3 + Al^2Fl^6 = 2\ BFl^3 + Al^2O^3$$

борный ангидритъ. фтористый алюминій. фтористый боръ. окись алюминія.

Корундъ кристаллизуется въ формахъ ромбоэдрической системы. Аморфный глиноземъ получается чрезъ прокаливаніе въ сильномъ краснокалильномъ жару аммоніачныхъ квасцовъ или гидрата алюминія.

Глиноземъ плавится только въ пламени гремучаго газа; этимъ путемъ удалось г. Годену (Gaudin) добыть искуственные рубины,отличающіеся отъ естественныхъ только своею непрозрачностью. Растворъ щелочей на глиноземъ не дѣйствуютъ, кислоты же съ трудомъ вступаютъ съ нимъ въ реакцію обмѣннаго разложенія, и только послѣ весьма продолжительнаго соприкосновенія. Окись алюминія принадлежитъ къ числу безразличныхъ ангидритовъ, соотвѣтствующій гидратъ котораго имѣетъ свойства кислоты и основанія.

Гидратъ алюминія (водный глиноземъ) $Al^2(OH)^6$. Этотъ гидратъ получается, въ видѣ студенистаго осадка, при дѣйствіи аммоніака на растворъ соли алюминія (напр. квасцовъ). Осадокъ собираютъ на фильтрѣ и тщательно промываютъ. Можно получить гидратъ этотъ и при посредствѣ ѣдкаго кали, но въ такомъ случаѣ требуется подвергнуть осадокъ весьма продолжительной промывкѣ, потому что гидратъ алюминія упорно удерживаетъ слѣды ѣдкаго кали.

Гидратъ алюминія вступаетъ съ кислотами въ обмѣнное разложеніе, превращаясь въ соли алюминія, которыя образуются путемъ замѣщенія типическаго водорода, заключающагося въ гидратѣ, кислотными радикалами. Гидратъ алюминія, кромѣ того, растворяется въ щелочныхъ растворахъ, образуя алюминаты. Въ присутствіи сильныхъ кислотъ онъ показываетъ свойства основаній, а въ присутствіи энергическихъ основаній — свойства кислоты.

Гидратъ алюминія нѣсколько растворяется въ аммоніакѣ. Изъ подобнаго раствора, если его продолжительно сохранять въ закрытой

склянкѣ, осаждаются микроскопическіе кристаллы. Въ природѣ встрѣчаются окристаллованные гидраты алюминія; сюда относятся: діаспоръ и гидраргилитъ.

Аллотропическія видоизмѣненія гидрата алюминія. Если въ продолженіе 24 часовъ кипятить воду, въ которой плаваютъ мельчайшія массы гидрата алюминія, то гидратъ, нисколько не измѣняясь въ химическомъ составѣ, теряетъ способность растворяться въ кислотахъ и щелочахъ и приближается въ свойствахъ своихъ къ алюминіевому ангидриту.

Г. Грэгему удалось получить растворимое видоизмѣненіе алюминіеваго гидрата, подвергая водный растворъ каліеваго алюмината діализу; при этомъ чрезъ перепонку діализатора просачивается одно только ѣдкое кали. По мнѣнію г. Грэгема, растворимый гидратъ алюминія не есть аллотропическое состояніе обыкновеннаго гидрата, но представляетъ собою соединеніе значительно болѣе сгущенное.

Двойная соль сѣрнокаліевая и сѣрноалюминіевая (квасцы).

$$\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2,\quad \left.\begin{matrix}(SO^2)^3\\Al^2\end{matrix}\right\}O^6 + 24aq.$$

Въ Венгріи и Испаніи существуетъ камень, называемый квасцовымъ, который содержитъ элементы двухъ частицъ сѣрнокаліевой соли, двухъ частицъ соли сѣрноалюминіевой и пяти частицъ гидрата алюминія.

Его прокаливаютъ въ печахъ, пока изъ него не начнетъ выдѣляться сѣрнистый ангидритъ; массу послѣ прокаливанія обрабатываютъ водою, тогда въ растворѣ получаются квасцы, а въ остаткѣ — глиноземъ. Изъ отстоявшагося выпареннаго раствора кристаллизуются весьма чистые квасцы, извѣстные въ торговлѣ подъ названіемъ римскихъ.

Во Франціи, Англіи и Германіи приготовляютъ квасцы въ огромномъ количествѣ, обрабатывая глину сѣрною кислотою. Для этого предварительно слегка прокаливаютъ чистую глину, состоящую главнымъ образомъ изъ кремнеалюминіевой соли, въ отражательныхъ печахъ, потомъ массу толкутъ и обливаютъ 40 проц. камерной сѣрной кислоты (52° Боме). Въ смѣси этихъ веществъ поддерживаютъ въ продолженіе нѣсколькихъ дней температуру отъ 60° до 80°; тогда соль кремніевой кислоты разлагается, глиноземъ переходитъ въ растворъ, образуя сѣрноалюминіевую соль (содержащую примѣсь соли сѣрножелѣзной); къ освѣтлѣвшемуся раствору приливаютъ растворъ сѣрнокаліевой соли, тогда осаждаются довольно правильные октаэдрическіе кристаллы квасцовъ.

Квасцы, приготовленные изъ глины, окристаллованы въ видѣ окта-

эдровъ и всегда содержатъ въ примѣси нѣкоторое количество желѣзной соли, весьма вредной для красильнаго дѣла. Римскіе или кубическіе квасцы дороже обыкновенныхъ октаэдрическихъ, но охотнѣе покупаются красильщиками, потому что они значительно чище и не содержатъ желѣзныхъ солей.

Чистота римскихъ квасцовъ происходитъ отъ присутствія свободнаго воднаго глинозема въ сыромъ матеріалѣ, т. е. въ квасцовомъ камнѣ. Гидратъ алюминія есть основаніе болѣе сильное, чѣмъ гидратъ окиси желѣза, онъ поэтому вступаетъ, при дѣйствіи воды на прокаленный квасцовый камень, съ солями окиси желѣза, заключающимися въ жидкости, въ реакцію обмѣннаго разложенія, сопровождающуюся осажденіемъ гидрата окиси желѣза и полнымъ очищеніемъ квасцовъ.

$$\left.\begin{matrix}Fe^{2vi}\\(SO^2)^3\end{matrix}\right\}O^6,\quad \left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 24\,aq. + \left.\begin{matrix}Al^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$$

железные квасцы. гидратъ алюминія.

$$= \left.\begin{matrix}Fe^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}Al^{2vi}\\(SO^2)^3\end{matrix}\right\}O^6,\quad \left.\begin{matrix}SO^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 24\,aq.$$

гидратъ окиси желѣза. поташные квасцы.

Кристализація въ формѣ кубовъ обусловливается присутствіемъ небольшаго количества основной сѣрноалюминіевой соли. Дѣйствительно, если продолжительно кипятить растворъ квасцовъ, то изъ него осаждается нѣсколько этой основной соли, а изъ процѣженной жидкости получаются только октаэдрическіе кристаллы.

Зная причины, придающія римскимъ квасцамъ большую чистоту и обусловливающія кристаллическую форму ихъ, нетрудно очистить октаэдрическіе квасцы и дать имъ свойства, столь уважаемыя красильщиками.

Для этого вливаютъ въ растворъ квасцовъ, насыщенный при 45°, небольшое количество углекаліевой соли; тогда изъ жидкости выдѣлится нѣсколько гидрата алюминія. Гидратъ этотъ дѣйствуетъ на желѣзныя соли, заключающіяся въ жидкости, и производитъ кромѣ того осажденіе нѣкотораго, впрочемъ, весьма незначительнаго, количества основной сѣрноалюминіевой соли. — Изъ жидкости, такимъ образомъ очищенной, получаются, послѣ охлажденія, кристаллы, которые въ чистотѣ нисколько не уступаютъ римскимъ квасцамъ и окристаллованы въ форму кубовъ.

Въ заключеніе замѣтимъ, что кубическіе квасцы не всегда содержатъ основную сѣрно-алюминіевую соль. Г. Ловель (Lowel) нашелъ, что иногда въ кристаллахъ этихъ нѣтъ и слѣдовъ основной соли, и

полагаетъ, что свойственная имъ кубическая форма обусловливается простымъ присутствіемъ основной соли во время кристаллизаціи.

Квасцы имѣютъ вяжущій вкусъ; они въ горячей водѣ растворяются значительно лучше, чѣмъ въ холодной. При слабомъ нагрѣваніи, они плавятся въ кристаллизаціонной водѣ; если ихъ потомъ охладить, то они превращаются въ стекловидную массу. Но если продолжать нагрѣваніе, то квасцы мало-по-малу отдѣляютъ всю кристаллизаціонную воду, значительно увеличиваясь въ объемѣ, а въ остаткѣ получается губчатая безводная масса бѣлаго цвѣта, извѣстная подъ именемъ рощеныхъ квасцовъ. Рощеные квасцы пристаютъ къ языку и отличаются въ нѣкоторой степени ѣдкими свойствами; они употребляются въ медицинѣ.

При температурѣ краснаго каленія квасцы разлагаются: отдѣляется сѣрнистый ангидритъ и кислородъ, а въ остаткѣ получаются глиноземъ и сѣрнокаліевая соль.

Кромѣ обыкновенныхъ квасцовъ, называемыхъ также поташными, существуютъ квасцы натровые и аммоніачные, отличающіеся отъ поташныхъ только тѣмъ, что въ нихъ калій замѣщенъ натріемъ или аммоніемъ.

Аммоніачные квасцы, часто употребляемые въ заводской промышлености, при высокой температурѣ разлагаются, оставляя въ остаткѣ чистый глиноземъ.

Кремнеалюминіевая соль (силикатъ алюминія). Въ чистомъ видѣ она извѣстна подъ именемъ каолина и употребляется въ производствѣ фарфора; смѣшанная съ кремнежелѣзною солью она служитъ матеріяломъ для производства обыкновенной горшечной посуды. Кремнеалюминіевая соль интересна, слѣдовательно, по своимъ приложеніямъ. Соль эта постоянно образуется въ природѣ при дѣйствіи воды на полевошпатныя породы. Полевой шпатъ, входящій въ составъ многихъ породъ, напр. гранитовъ, гнейсовъ и т. д. представляетъ собою двойной силикатъ алюминія и калія. Эта двойная соль разрушается постепеннымъ дѣйствіемъ воды: въ растворъ переходитъ силикатъ калія, а въ остаткѣ получается нерастворимый каолинъ, или обыкновенная глина.

МАРГАНЕЦЪ.

Къ стр. 249. Въ послѣднее время г. Никлесъ (Nicklès) показалъ, что марганецъ образуетъ съ хлоромъ соединеніе, соотвѣтствующее формулѣ $Mn^{IV}Cl^4$. До послѣдняго времени не удалось получить это

соединенiе въ свободномъ состоянiи, потому что оно чрезвычайно быстро разлагается на хлористый марганецъ и свободный хлоръ.

$$MnCl^4 = MnCl^2 + \left.\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Г. Никлесъ придалъ хлорному марганцу постоянство, соединивъ его съ эѳирами.

Хлорный марганецъ постоянно образуется при дѣйствiи соляной кислоты на перекись марганца, но онъ тотчасъ же и разлагается.

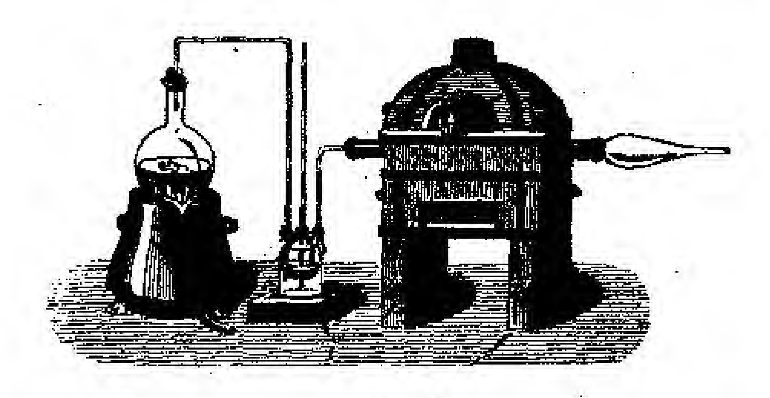
$$MnO^2 + 4\left(\left.\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O\right) + MnCl^4$$

Дѣйствительно, существованiе хлорнаго марганца служитъ лучшимъ доказательствомъ въ пользу четырехатомности этого металла.

ЖЕЛѢЗО.

Соединенiя, содержащiя одинъ атомъ желѣза.

Хлористое желѣзо $Fe''Cl^2$. Это соединенiе легко получается,



Фиг. 12.

если пропустить струю сухаго, хлористоводороднаго газа сквозь накаленную до-красна фарфоровую трубку, содержащую желѣзо.

$$\underset{\text{желѣзо.}}{Fe''} + \underset{\text{хлористый водородъ.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{водородъ.}}{\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{хлористое желѣзо.}}{Fe''Cl^2}$$

Соль эта осаждается на холодныхъ частяхъ трубки въ видѣ блестящихъ чешуекъ бѣлаго цвѣта.

Хлористое желѣзо летуче; оно растворяется въ водѣ и въ спиртѣ. При выпариваніи изъ зеленаго раствора въ водѣ осаждаются зеленые кристаллы $FeCl^2 + 4\ aq$. Изъ воздуха растворъ этотъ поглощаетъ кислородъ; при этомъ онъ мутится и принимаетъ желтоватый цвѣтъ, превращаясь въ хлоръ-окись желѣза Fe^2Cl^4O.

$$4\ Fe''Cl^2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\ Fe^2Cl^4O$$

хлористое желѣзо. кислородъ. хлоръ окись желѣза.

Если одновременно дѣйствовать на хлористое желѣзо кислотою и окисляющимъ веществомъ, то образуется двойная соль окиси желѣза:

$$4FeCl^2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 4\left(\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right) + Fe^{iv\,2}\left\{\begin{matrix}ONO^2\\ONO^2\\Cl^4\end{matrix}\right. +$$

хлористое желѣзо, водородъ. азотная кислота. двуазотохлорное желѣзо.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

вода.

Хлоръ прямо соединяется съ хлористымъ желѣзомъ, превращая его въ хлорное.

$$2\ Fe''Cl^2 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = Fe^2Cl^6$$

хлористое желѣзо. хлоръ. хлорное желѣзо.

Бромистое желѣзо $FeBr^2$. Оно по способу добыванія и по свойствамъ совершенно похоже на хлористое желѣзо.

Іодистое желѣзо FeJ^2. Это соединеніе приготовляютъ, съ медицинскою цѣлью, обрабатывая подъ водою 56 ч. желѣза и 254 ч. іода; обыкновенно берутъ желѣза нѣсколько болѣе 56 ч., чтобы имѣть этотъ металлъ въ избыткѣ.

Когда жидкость болѣе не имѣетъ запаха іода, то ее процѣживаютъ и быстро выпариваютъ. Изъ крѣпкаго раствора получаются, при охлажденіи, зеленые кристаллы іодистаго желѣза.

Слѣдуетъ, во время добыванія этого тѣла, избѣгать по возможности всякаго соприкосновенія съ воздухомъ, потому что іодистое желѣзо сильно поглощаетъ кислородъ, превращаясь въ іодъ-окись желѣза.

Закись желѣза FeO. Если подвергнуть полуторную окись желѣза, накаливъ ее до-красна, дѣйствію равныхъ объемовъ угольнаго ангидрита и окиси углерода, то она превращается въ закись желѣза, всегда, впрочемъ, содержащую примѣсь нѣкотораго количества окиси.

Гидратъ закиси желѣза получается при дѣйствіи ѣдкаго кали на растворъ соли закиси.

$$Fe''Cl^2 + KOH = 2\,KCl + Fe''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

хлористое желѣзо. ѣдкое кали. хлористый калій. гидратъ закиси желѣза.

Этотъ гидратъ зеленоватобѣлаго цвѣта, но на воздухѣ быстро измѣняется, превращаясь въ магнитную окись:

$$6\left(Fe''\left\{\begin{matrix}OH\\HO\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\,Fe^3O^4$$

гидратъ закиси желѣза. кислородъ. вода. магнитная окись желѣза.

Если кипятить остатокъ гидрата закиси желѣза подъ водою, то онъ превращается въ черную безводную закись, которая, въ свою очередь, разлагаетъ воду, превращаясь въ магнитную окись.

Гидратъ закиси желѣза есть истинное основаніе, способное вымѣнить заключающійся въ ней гидроксилъ на солеродные остатки кислотъ.

Сѣрнистое желѣзо FeS. Это тѣло можетъ быть получено мокрымъ путемъ, при осажденіи соли закиси желѣза сѣрнистымъ аммоніемъ, или сухимъ путемъ, при накаливаніи смѣси сѣры съ желѣзомъ, взятыхъ въ пайныхъ отношеніяхъ.

$$1)\quad Fe''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}NH^4\\NH^4\end{matrix}\right\}S = 2\left(\left.\begin{matrix}NH^4\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + Fe''S$$

хлористое желѣзо. сѣрнистый аммоній. хлористый аммоній. сѣрнистое желѣзо.

$$2)\quad 2\,Fe + \left.\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\right\} = 2\,FeS$$

желѣзо. сѣра. сѣрнистое желѣзо.

Сѣрнистое желѣзо, добытое мокрымъ путемъ, представляетъ черный порошокъ, легко поглощающій кислородъ изъ воздуха и превращающійся при этомъ въ соль сѣрной кислоты. Сѣрнистое желѣзо, полученное сухимъ путемъ, есть масса твердая, ломкая, съ слабымъ металлическимъ блескомъ.

Разведенныя кислоты дѣйствуютъ на сѣрнистое желѣзо, образуя сѣрножелѣзную соль и отдѣляя сѣрнистый водородъ.

$$FeS + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO''^2\\Fe''\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

сѣрнистое желѣзо. сѣрная кислота. сѣрножелѣзная соль закиси. сѣрнистый водородъ.

Въ присутствіи воды сѣра соединяется чрезъ нѣкоторое время

съ **желѣзомъ** даже при обыкновенной температурѣ; реакція эта сопровождается сильнымъ отдѣленіемъ тепла. Если смѣсь значительнаго количества этого вещества бросить въ неглубокую яму и покрыть слоемъ земли, то замѣчается сильное отдѣленіе водянаго пара, разбрасывающаго землю по всѣмъ направленіямъ и на большое разстояніе. Иногда замѣчаются даже явленія свѣта. Старинные химики приписывали подобной реакціи происхожденіе волканическихъ явленій, потому самая смѣсь получила названіе искусственнаго волкана Лемери.

Сѣрножелѣзная соль закиси (желѣзный купоросъ) $\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\Fe^{\prime\prime}\end{matrix}\right\}O^2 +$ $+ 7$ **aq.** Въ лабораторіяхъ приготовляютъ эту соль, растворяя желѣзо въ разведенной сѣрной кислотѣ, сгущая жидкость выпариваніемъ и охлаждая ее, въ заключеніе, для кристаллизаціи.

Въ промышлености предпочитаютъ добывать ее путемъ обжиганія естественныхъ желѣзныхъ колчедановъ (двусѣрнистаго желѣза).

$$\underset{\text{колчеданъ.}}{FeS^2} + 3\underset{\text{кислородъ.}}{\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)} = \underset{\text{сѣрнистый ангидритъ.}}{SO^2} + \underset{\text{желѣзный купоросъ.}}{SFeO^4}$$

Послѣ обжиганія, обрабатываютъ массу водою, даютъ жидкости освѣтлѣться, потомъ ее выпариваютъ и кристаллизуютъ.

Въ природѣ существуетъ видоизмѣненіе желѣзнаго колчедана, называемое марказитомъ или лучистымъ колчеданомъ, которое въ высокой степени отличается свойствомъ легко окисляться въ присутствіи воздуха и воды.

Сѣрножелѣзная соль закиси, приготовленная этимъ способомъ, содержитъ много примѣсей, вреднѣйшею изъ которыхъ считается мѣдь, потому что она мѣшаетъ приложенію этой соли въ красильномъ дѣлѣ. Чтобы освободить сѣрножелѣзную соль отъ этой вредной примѣси, кладутъ въ водный растворъ ея нѣсколько пластинокъ желѣза; тогда желѣзо, вытѣсняя мѣдь, перейдетъ въ растворъ, а мѣдь получается въ осадкѣ.

Сѣрножелѣзная соль закиси извѣстна въ торговлѣ подъ именемъ зеленаго или желѣзнаго купороса.

Сѣрножелѣзная соль закиси кристаллизуется при обыкновенной температурѣ въ видѣ зеленоватыхъ призмъ одноклиномѣрной системы, содержащихъ 7 частицъ воды. Вкусъ ея вяжущій. Для растворенія 1 части этой соли требуется 1,42 ч. воды при 15° и 0,33 ч. кипящей воды. Въ спиртѣ она нерастворима, но передаетъ ему 6 частицъ собственной кристаллизаціонной воды. При нагрѣваніи до 100° сѣрножелѣзная соль закиси также теряетъ 6 частицъ воды; послѣднюю т. е. седьмую частицу она отдаетъ только при 300°.

При дальнѣйшемъ нагрѣванiи соль эта разлагается, отдѣляя ангидриты: сѣрнистый и сѣрный и превращаясь въ окись желѣза; на этой реакцiи основывается способъ добыванiя нордгаузенской сѣрной кислоты.

$$2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\ Fe^{''}\end{matrix}\Big\}O^2\right) = SO^2 + SO^3 + Fe^2O^3$$

СѢРНОЖЕЛѢЗНАЯ СОЛЬ ЗАКИСИ. — СѢРНИСТЫЙ АНГИДРИТЪ. — СѢРНЫЙ АНГИДРИТЪ. — ОКИСЬ ЖЕЛѢЗА.

Кристаллы этой соли или растворъ ея въ водѣ поглощаютъ кислородъ изъ воздуха и превращаются въ желтоватую основную сѣрножелѣзную соль окиси, которая при кипяченiи съ желѣзомъ снова превращается въ купоросъ.

Чтобы сохранить растворъ желѣзнаго купороса въ неизмѣненномъ видѣ, слѣдуетъ брать для растворенiя такую воду, изъ которой предварительно удаленъ весь воздухъ путемъ кипяченiя, и тщательно удерживать всякое прикосновенiе раствора съ воздухомъ.

Сѣрножелѣзная соль закиси, окристаллованная съ 7 частицами воды, изоморфна съ сѣрными солями магнiеваго ряда.

Соединенiя, содержащiя два атома желѣза.

Хлорное желѣзо Fe^2Cl^6. Хлорное желѣзо получается въ безводномъ состоянiи, если обрабатывать накаленное до-красна желѣзо избыткомъ сухаго хлора. Приборъ устроенъ такъ, же какъ для хлористаго желѣза.

Это тѣло также получается при перегонкѣ въ краснокалильномъ жару, въ глиняной ретортѣ, воднаго хлорнаго желѣза, добываемаго путемъ растворенiя желѣза въ царской водкѣ. При этомъ часть хлорнаго желѣза разлагается дѣйствiемъ воды на хлористоводородную кислоту и окись желѣза.

$$Fe^2Cl^6 + 3\left(\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\Big\}O\right) = 6\left(\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\Big\}\right) + Fe^2O^3$$

ХЛОРНОЕ ЖЕЛѢЗО. — ВОДА. — ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОДЪ. — ОКИСЬ ЖЕЛѢЗА.

Водное хлорное желѣзо получается также при растворенiи гидрата окиси желѣза въ хлористоводородной кислотѣ.

$$\begin{matrix}Fe^{2vi}\\ H^6\end{matrix}\Big\}O^6 + 6\left(\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\Big\}\right) = Fe^2Cl^6 + 6\left(\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

ГИДРАТЪ ОКИСИ ЖЕЛѢЗА. — ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОДЪ. — ХЛОРНОЕ ЖЕЛѢЗО. — ВОДА.

Изъ жидкости послѣ выпариванія получаютъ ромбоэдрическія пластинки, красиваго желтаго цвѣта, состоящія изъ $Fe^2Cl^6 + 6aq$.

Безводное хлорное желѣзо получается въ видѣ сѣрозеленыхъ листковъ съ металлическимъ блескомъ и радужными оттѣнками. Оно летуче; растворяется въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ; изъ растворовъ въ водѣ оно получается въ видѣ желтой, лучистой, кристаллической массы, содержащей кристаллизаціонную воду. Будучи подвержено въ накаленной трубкѣ дѣйствію водяныхъ паровъ, хлорное желѣзо превращается въ кристаллы полуторной окиси, совершенно похожіе на желѣзный блескъ, встрѣчающійся въ природѣ.

Употребленіе воднаго раствора хлорнаго желѣза въ медицинѣ основывается на способности этого тѣла свертывать бѣлковину.

Бромное и іодное желѣзо. Эти тѣла получаются при непосредственномъ дѣйствіи желѣза на бромъ или іодъ, взятые въ избыткѣ. Они примѣненія не имѣютъ.

Полуторная окись желѣза (окись желѣза) Fe^2O^3. Для торговли тѣло это, называемое обыкновенно чернедью, или муміею (**caput mortuum, colcothar**), приготовляютъ, прокаливая сѣрножелѣзную соль закиси; она составляетъ самую обыкновенную красную краску. Въ лабораторіяхъ предпочитаютъ добывать окись желѣза путемъ прокаливанія соотвѣтствующаго гидрата.

Въ природѣ окись желѣза встрѣчается въ видѣ окристаллованномъ (желѣзный блескъ, желѣзная слюдка), или сплошными массами темнокраснаго цвѣта (красный желѣзнякъ). Красный желѣзнякъ употребляется, подъ именемъ крованика, для полировки металловъ и зеркалъ. Окристаллованная окись желѣза изоморфна глинозему.

Окись желѣза принадлежитъ къ основнымъ ангидритамъ. Въ слабыхъ кислотахъ она, впрочемъ, не растворяется, между тѣмъ какъ сильныя, кипящія кислоты превращаютъ ее въ соль окиси желѣза.

Если подвергнуть мелкій порошокъ окиси желѣза, въ струѣ сухаго водороднаго газа, прокаливанію, то получится металлическое желѣзо въ мелкораздробленномъ видѣ. Это желѣзо быстро притягиваетъ кислородъ изъ воздуха и загарается; поэтому оно называется пирофорическимъ. Но если возстановленіе желѣза изъ окиси производится при весьма высокой температурѣ, то частицы этого металла свариваются между собою, получаютъ металлическій блескъ и не загараются на воздухѣ.

Гидратъ окиси желѣза (водная окись желѣза) $\left.\begin{matrix}Fe^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$.

Этотъ гидратъ, соотвѣтствующій окиси желѣза, обыкновенно получается при осажденіи растворимой соли окиси желѣза ѣдкимъ аммо-

ніакомъ. Полученный осадокъ должно собрать на фильтрѣ и тщательно промыть.

$$Fe^{2}\left\{\begin{matrix}Cl^{3}\\ Cl^{3}\end{matrix}\right. + 6\left(\begin{matrix}NH^{4}\\ H\end{matrix}\right\} O\left.\right) = 6\left(\begin{matrix}NH^{4}\\ Cl\end{matrix}\right\}\left.\right) + Fe^{2}\left\{\begin{matrix}(OH)^{3}\\ (OH)^{3}\end{matrix}\right.$$

хлорное желѣзо. — амміакъ. — хлористый аммоній. — гидратъ окиси желѣза.

Гидратъ окиси желѣза легче разлагается водороднымъ газомъ, чѣмъ мумія; онъ легко растворяется даже въ слабыхъ кислотахъ, превращаясь въ соли окиси.

Во время прокаливанія изъ него выдѣляется вода, и онъ превращается въ безводную окись желѣза.

Если пропустить струю хлора сквозь крѣпкій растворъ ѣдкаго кали, въ которомъ плаваетъ гидратъ окиси желѣза, то получится осадокъ желѣзнокаліевой соли (ферратъ калія), въ видѣ чернаго порошка.

Г. Пеанъ де С. Жиль (Péan de Saint-Gilles) нашелъ, что гидратъ окиси желѣза выдѣляетъ, при восьмичасовомъ кипяченіи, много воды и превращается въ сгущенный ангидритъ, составъ котораго виденъ изъ формулы:

$$\left.\begin{matrix} Fe^{2vi}\left\{\begin{matrix}OH\\ O\\ O\end{matrix}\right. \\ O \\ Fe^{2vi}\left\{\begin{matrix}O\\ O\\ OH\end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} = Fe^{4}H^{2}O^{7}$$

Этотъ ангидритъ въ кислотахъ такъ же трудно растворяется, какъ окись желѣза.

Г. Грэмъ (Graham) удалось получить растворимое видоизмѣненіе гидрата окиси желѣза, подвергая уксусножелѣзную соль окиси діализу. Этотъ растворимый гидратъ окиси желѣза, по всей вѣроятности, принадлежитъ къ продуктамъ сгущенія.

Соли окиси желѣза. Эти соли получаются при растворенiи гидрата окиси желѣза въ различныхъ кислотахъ; кромѣ того онѣ могутъ быть добыты изъ соотвѣтствующихъ солей закиси, обрабатывая растворы ихъ хлоромъ или азотною кислотою. Въ послѣднемъ случаѣ всегда слѣдуетъ прилить къ жидкости нѣкоторое количество той кислоты, элементы которой входятъ въ составъ соли. Соли окиси желѣза всегда содержатъ бóльшее число частицъ электроотрицательнаго радикала, чѣмъ соотвѣтствующія соли закиси, такъ какъ въ послѣднихъ соляхъ желѣзо двуэквивалентно, между тѣмъ въ первыхъ двой-

двойной атомъ желѣза Fe^2 показываетъ отправленія радикала шестиэквивалентнаго.

Изъ нижеслѣдующаго уравненія ясно видно, что необходимо прилить свободной кислоты къ раствору соли закиси, если желаемъ превратить ее въ соль окиси.

$$2\left(\begin{matrix}SO^2\\Fe''\end{matrix}\right\}O^2\Big) + \begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2 + O = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}Fe^{2VI}\\(SO^2)^3\end{matrix}\Big\}O^6$$

сѣрножелѣзная соль закиси. — сѣрная кислота. — кислородъ. — вода. — средняя сѣрножелѣзная соль окиси.

При дѣйствіи возстановляющихъ веществъ, соли окиси желѣза превращаются въ соли закиси, причемъ одна частица кислоты переходитъ въ свободное состояніе.

$$\begin{matrix}Fe^{2VI}\\(SO^{2''})^3\end{matrix}\Big\}O^6 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\Fe''\end{matrix}\Big\}O^2\right) + \begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2$$

сѣрножелѣзная соль окиси. — водородъ. — сѣрножелѣзная соль закиси. — сѣрная кислота.

Къ числу возстановляющихъ средствъ, производящихъ эту реакцію, принадлежатъ: сѣрнистый водородъ, водородный газъ въ моментъ своего образованія и желѣзныя опилки. При дѣйствіи сѣрнистаго водорода, реакція происходитъ при обыкновенной температурѣ и сопровождается осажденіемъ сѣры и образованіемъ свободной сѣрной кислоты; при дѣйствіи желѣзныхъ опилокъ растворъ, содержащій соли окиси, должно кипятить. Въ послѣднемъ случаѣ образованіе соли закиси не сопровождается отдѣленіемъ свободной кислоты.

Соединенія желѣза, не принадлежащія къ двумъ предъидущимъ рядамъ.

Магнитная окись желѣза Fe^3O^4. Эта окись встрѣчается въ природѣ окристаллованною въ видѣ правильныхъ октаэдровъ или въ сплошныхъ массахъ. Магнитная окись составляетъ самую лучшую желѣзную руду и извѣстна подъ именемъ магнитнаго желѣзняка. Въ нѣкоторыхъ странахъ она образуетъ цѣлыя горы, напр. гора Благодать на Уралѣ. Естественные магниты состоятъ изъ этой же окиси.

Магнитная окись получается искусственно, при дѣйствіи водяныхъ паровъ на желѣзо, накаленное до-красна.

$$3Fe + 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = Fe^3O^4 + 4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\right)$$

желѣзо. — вода — магнитная окись желѣза. — водородъ.

Магнитная окись желѣза (въ видѣ гидрата) также получается, при дѣйствіи на ѣдкій аммоніакъ смѣси хлористаго и хлорнаго желѣза, содержащей такія количества этихъ тѣлъ, которыя соотвѣтствуютъ вѣсамъ ихъ частицъ. Въ этомъ случаѣ необходимо приводить смѣсь по каплѣ въ соприкосновеніе съ большимъ избыткомъ аммоніака.

Если дѣйствовать наоборотъ, т. е. если влить аммоніакъ въ смѣсь соединеній хлора съ желѣзомъ, то сначала осаждается гидратъ окиси, а потомъ гидратъ закиси желѣза, а магнитной окиси не получится.

На магнитную окись должно смотрѣть, какъ на производное отъ втораго ангидрита водной окиси желѣза, въ которомъ два атома водорода замѣщены двуэквивалентнымъ желѣзомъ.

Этотъ взглядъ выраженъ въ слѣдующихъ равенствахъ:

$$\left.\begin{matrix} Fe^{2vi} \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^6 - 2H^2O = \left.\begin{matrix} Fe^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

гидратъ окиси желѣза. — вода. — 2-й ангидритъ гидрата окиси желѣза.

$$\left.\begin{matrix} Fe^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 - 2H + Fe'' = \left.\begin{matrix} Fe^2 \\ Fe \end{matrix}\right\} O^4$$

2-й ангидритъ гидрата окиси желѣза. — водородъ. — желѣзо. — магнитная окись желѣза.

Существованіе желѣзныхъ алюминатовъ, изоморфныхъ магнитной окиси, не оставляетъ никакого сомнѣнія относительно дѣйствительнаго строенія этого тѣла.

Желѣзный ангидритъ FeO^3. Желѣзный ангидритъ въ отдѣльномъ видѣ не добытъ, но если пропустить струю хлора сквозь крѣпкій растворъ щелочи, въ которомъ плаваетъ гидратъ окиси желѣза, то получится темнокраснаго, почти чернаго цвѣта соль, состоящая изъ желѣзнокаліевой соли FeK^2O^4, соотвѣтствующей марганцовистокаліевой соли MnK^2O^4.

Двусѣрнистое желѣзо FeS^2 (колчеданъ). Колчеданъ естъ единственное изъ извѣстныхъ по нынѣшнее время насыщенное соединеніе простаго атома желѣза. Минералъ этотъ встрѣчается въ природѣ окристаллованнымъ въ кубахъ или въ призмахъ. Кубическій колчеданъ есть болѣе обыкновенный; онъ отличается довольно значительною твердостью, такъ что чертитъ стекло и при ударѣ объ сталь даетъ искру. Плотность его = 4,083 до 5,031 по наблюденіямъ Дана, и 5,0 до 5,2 по наблюденіямъ Раммельсберга. Онъ желто-латуннаго цвѣта и отличается сильнымъ металлическимъ блескомъ.

Кислоты на него не дѣйствуютъ, за исключеніями царской водки

Кубическій колчеданъ на воздухѣ почти не измѣняется, призматическій же окисляется весьма легко. При накаливаніи съ углемъ, двусѣрнистое желѣзо разлагается, превращаясь въ сѣрнистый углеродъ и односѣрнистое желѣзо.

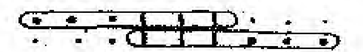
Магнитный колчеданъ Fe^4S^5. Это тѣло встрѣчается въ природѣ окристаллованнымъ въ шестисороннія призмы. Онъ дѣйствуетъ на магнитную стрѣлку, отчего и получилъ свое названіе, и имѣетъ бронзовый цвѣтъ. Составъ минераловъ, называемыхъ магнитными колчеданами, не отличается особеннымъ постоянствомъ; нужно полагать, что этотъ колчеданъ образовался путемъ соединенія остальныхъ сѣрнистыхъ соединеній желѣза между собою.

Магнитный колчеданъ получается искусственно, при погруженіи желѣзной полосы, накаленной до яркокраснаго каленія, въ тигель, наполненный расплавленною сѣрою. Колчеданъ осаждается на дно тигля.

Титанистое желѣзо. Въ природѣ существуетъ тѣло, состоящее изъ желѣза, титана и кислорода; оно въ минералогіи извѣстно подъ именемъ титанистаго желѣзняка. Это тѣло изоморфно естественной окиси желѣза. Чтобы объяснить изоморфизмъ этихъ соединеній, должно согласиться смотрѣть на титанистое желѣзо, какъ на смѣсь окиси желѣза Fe^2O^3 съ окисломъ $TiFeO^3$, и допустить, что послѣдній окислъ есть не что иное какъ окись желѣза, въ которой атомъ желѣза замѣщенъ атомомъ титана. Если это толкованіе окажется вѣрнымъ, то найдено будетъ новое доказательство въ пользу четырехатомности желѣза, основывающееся на замѣщеніи атома желѣза атомомъ четырехатомнаго титана и на изоморфизмѣ продукта этого замѣщенія съ обыкновенною окисью желѣза.

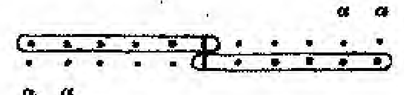
ХРОМЪ.

Къ стр. 258. Для этого требуется только допустить, что два атома металла, соединяясь между собою, взаимно насыщаютъ не 2 единицы, а 6 единицъ сродства, какъ представлено въ фигурѣ:



Такъ какъ, однако, эта гипотеза не можетъ объяснить замѣчательный фактъ замѣщенія желѣза титаномъ въ титанистомъ желѣзнякѣ, то я предпочелъ бы допустить, что эти атомы взаимно насыщаютъ только двѣ единицы сродства, и объяснить видимую шести-

атомность группы положенiемъ, что каждый атомъ этихъ металловъ имѣетъ два такiе центра притяженiя, которые въ обыкновенныхъ случаяхъ не реагируютъ. Этотъ взглядъ выясненъ въ прилагаемой здѣсь фигурѣ, въ которой недѣйствующiе центры притяженiя обозначены буквою α:



Соединенiя хрома съ галоидами.

Къ стр. 259. **Хлористый хромъ** $CrCl^2$. Это тѣло получаютъ, пропуская водородъ сквозь накаленную до-красна фарфоровую трубку, въ которой содержится хлорный хромъ.

$$Cr^2\left\{\begin{matrix}Cl^3\\ \overline{Cl^3}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} = 2CrCl^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

хлорный хромъ. водородъ. хлористый хромъ. хлористый водородъ.

Хлористый хромъ имѣетъ бѣлый цвѣтъ и кристаллическое сложенiе; растворяясь въ водѣ, онъ даетъ синюю жидкость, которая быстро притягиваетъ кислородъ изъ воздуха, при чемъ въ ней образуется хлоръ-окись хрома Cr^2Cl^4O.

Хлорный хромъ $Cr^2\left\{\begin{matrix}Cl^3\\ \overline{Cl^3}\end{matrix}\right.$ Хлорный хромъ существуетъ въ видѣ безводномъ или въ соединенiи съ водою. Послѣднее видоизмѣненiе хлорнаго хрома получается при растворенiи гидрата $\left.\begin{matrix}Cr^{2VI}\\ H^6\end{matrix}\right\}O^6$ въ хлористоводородной кислотѣ.

$$\left.\begin{matrix}Cr^{2VI}\\ H^6\end{matrix}\right\}O^6 + 6\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right) = 6\left(\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\right) + Cr^2\left\{\begin{matrix}Cl^3\\ \overline{Cl^3}\end{matrix}\right.$$

гидратъ окиси хрома. хлористый водородъ. вода. хлорный хромъ.

Хлорный хромъ, добытый этимъ путемъ, имѣетъ зеленый цвѣтъ и отличается способностью весьма легко растворяться въ водѣ. При дѣйствiи на хлорный хромъ азотносеребряной соли, первоначально отдѣляется отъ него только $^1/_3$ хлора, но если жидкость прокипятить, то выдѣляется понемногу весь хлоръ.

Безводное видоизмѣненiе хлорнаго хрома обыкновенно получается слѣдующимъ образомъ: приготовляютъ тѣсную смѣсь окиси хрома съ толченымъ углемъ; смѣсь эту превращаютъ при помощи крахмаль-

наго клейстера въ тѣстообразную массу, изъ которой выдѣлываютъ шарики. Если подвергнуть шарики обжиганію, то обуглится заключающійся въ нихъ крахмалъ, и получится пористая смѣсь окиси хрома съ углемъ.

Пористые шарики накаливаютъ до-красна въ струѣ сухаго хлора, поступая при этомъ совершенно такъ же, какъ при добываніи хлористаго алюминія. При этой реакціи отдѣляется окись углерода, и образуется хлорный хромъ, который осаждается на холодныхъ частяхъ прибора.

$$\underset{\text{окись хрома.}}{Cr^2O^3} + \underset{\text{углеродъ.}}{3C} + \underset{\text{хлоръ.}}{3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{окись углерода.}}{CO} + \underset{\text{хлорный хромъ.}}{Cr^2\left\{\begin{matrix}Cl^3\\Cl^3\end{matrix}\right.}$$

Безводный хлорный хромъ получается въ видѣ кристаллическихъ листковъ, отличающихся цвѣтомъ лепестковъ персика. Онъ совершенно нерастворимъ въ холодной водѣ, но если вода содержитъ весьма незначительное количество, напр. $^1/_{10000}$ ч. хлористаго хрома, то она растворяетъ хлорный хромъ весьма быстро. Чтобы объяснить этотъ любопытный фактъ, должно допустить, что хлористый хромъ отнимаетъ хлоръ у нѣкоторой части хлорнаго хрома и превращается при этомъ въ гидратъ хлорнаго хрома. Хлористый хромъ, образовавшійся этимъ путемъ изъ хлорнаго хрома, дѣйствуетъ точно такъ же на другое количество послѣдняго тѣла, такъ-что во всей массѣ хлорнаго хрома сначала мало-по-малу происходитъ превращеніе въ хлористый хромъ, который вслѣдъ за тѣмъ переходитъ въ водное видоизмѣненіе хлорнаго хрома.

Соединенія хрома съ двухатомными металлоидами.

Закись хрома CrO. Закись хрома весьма непостоянна и не можетъ быть поэтому добыта въ чистомъ видѣ. Соотвѣтствующій ей гидратъ получается, при дѣйствіи ѣдкаго кали на растворъ хлористаго хрома:

$$\underset{\text{хлористый хромъ.}}{CrCl^2} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{хлористый калій.}}{2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{гидратъ закиси хрома.}}{\left.\begin{matrix}Cr''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Окись хрома Cr^2O^3. Эту окись можно приготовить различными способами, простѣйшій изъ которыхъ заключается въ прокаливаніи хромистортутной соли закиси въ глиняномъ тиглѣ. Ртутные пары и

часть кислорода отдѣляется, а въ остаткѣ получается окись хрома въ видѣ темнозеленаго порошка.

$$4\left(\begin{matrix}CrO^{2\prime\prime} \\ Hg^{2}\end{matrix}\right\} O^{2}\right) = 8Hg + 5\left(\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right\}\right) + 2Cr^{2}O^{3}$$

ХРОМИСТОРТУТНАЯ СОЛЬ ЗАКИСИ. — РТУТЬ. — КИСЛОРОДЪ. — ОКИСЬ ХРОМА.

Чтобы получить это тѣло въ видѣ кристалловъ, слѣдуетъ пропускать сквозь накаленную фарфоровую трубку пары хлористаго хромила (хлорохромистаго ангидрита).

$$4CrO^{2}Cl^{2} = 2Cr^{2}O^{3} + 4\left(\begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\right\}\right) + \begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\Big\}$$

ХЛОРИСТЫЙ ХРОМИЛЪ. — ОКИСЬ ХРОМА. — ХЛОРЪ. — КИСЛОРОДЪ.

Окись хрома кристаллизуется въ видѣ ромбоэдровъ, изоморфныхъ съ естественнымъ окристаллованнымъ глиноземомъ, или корундомъ. Плотность этихъ кристалловъ = 5,21.

Окись хрома плавится при накаливаніи въ кузнечномъ горнѣ и превращается въ черную кристаллическую массу, которая чертитъ кварцъ.

Окись хрома имѣетъ зеленый цвѣтъ; она окрашиваетъ стекло въ этотъ же цвѣтъ и употребляется поэтому для живописи на фарфорѣ и на стеклѣ.

При высокой температурѣ и одновременномъ дѣйствіи хлора и угля, окись хрома разлагается, превращаясь въ хлорный хромъ.

Кислоты, даже самыя крѣпкія, почти не дѣйствуютъ на окись хрома. Не смотря на это, должно считать его основнымъ ангидритомъ, такъ какъ ему соотвѣтствуетъ хорошо извѣстный гидратъ, явственно показывающій свойства основанія.

Гидратъ окиси хрома $\left.\begin{matrix}Cr^{2vi} \\ H^{6}\end{matrix}\right\}O^{6}$. Чтобы приготовить это тѣло, растворяютъ хромистокаліевую соль въ крѣпкой соляной кислотѣ и пропускаютъ въ жидкость струю сѣрнистаго ангидрита. Ангидритъ должно пропускать до тѣхъ поръ, пока жидкость, простоявъ двадцать четыре часа въ закупоренной склянкѣ, все еще сильно пахнетъ сѣрнистымъ ангидритомъ.

При этихъ условіяхъ, подъ вліяніемъ возстановляющаго дѣйствія сѣрнистаго ангидрита, образуются: сѣрнокаліевая соль, свободная сѣрная кислота и гидратъ хлорнаго хрома. Подъ конецъ реакціи жидкость принимаетъ превосходный изумрудно-зеленый цвѣтъ.

$$2\left(\begin{matrix}CrO^2 \\ K^2\end{matrix}\Big\} O^2\right) + 6\left(\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix}\Big|\right) + 3SO^2 = 2\left(\begin{matrix}SO^{2\prime\prime} \\ K^2\end{matrix}\Big\} O^2\right)$$

хромистокалиевая соль. хлористый водородъ. сѣрнистый ангидритъ. сѣрнокалиевая соль.

$$+ \begin{matrix}SO^{2\prime\prime} \\ H^2\end{matrix}\Big| O^2 + Cr^2Cl^6 + 2\left(\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\Big\} O\right)$$

сѣрная кислота. хлорный хромъ. вода.

Когда реакція превращенія хромистокаліевой соли въ хлорный хромъ кончилась, приливаютъ къ жидкости ѣдкаго аммоніака. Тогда выдѣляется гидратъ окись хрома въ видѣ студенистаго, сѣро-синеватаго осадка; его собираютъ на фильтрѣ и тщательно промываютъ. Составъ этого гидрата выражается формулою $\begin{matrix}Cr^{2vi} \\ H^6\end{matrix}\Big| O^6 + 7aq.$

Это соединеніе при обыкновенной температурѣ растворяется въ ѣдкихъ щелочахъ, но при нагрѣванія этихъ растворовъ оно снова выдѣляется въ видѣ гидрата, содержащаго шесть частицъ воды. Составъ этого гидрата представленъ въ формулѣ $\begin{matrix}Cr^{2vi} \\ H^6\end{matrix}\Big| O^6 + 6aq.$

Гидратъ окиси хрома легко растворяется въ кислотахъ, образуя соли. При накаливаніи онъ теряетъ воду и превращается въ безводную окись, нерастворимую въ кислотахъ. Это свойство гидратъ хрома раздѣляетъ съ гидратами желѣза и алюминія.

Соли окиси хрома существуютъ въ трехъ весьма интересныхъ аллотропическихъ состояніяхъ, встрѣчающихся и въ самомъ гидратѣ. Гидратъ, дѣйствительно, показываетъ различные оттѣнки цвѣтовъ, смотря потому изъ какого видоизмѣненія сѣрнохромовой соли онъ полученъ. Онъ сѣраго цвѣта, если полученъ изъ фіолетовой соли, и сѣро-синеватаго, если осажденъ изъ зеленой соли.

Сѣрнохромовая соль окиси $\begin{matrix}(SO^{2\prime\prime})^3 \\ Cr^{2vi}\end{matrix}\Big\} O^6.$ Если подвергнуть окись крома, образующуюся изъ соотвѣтствующаго гидрата отъ просушки его при 100°, дѣйствію 8 или 10 ч. сѣрной кислоты, то получится по прошествіи нѣсколькихъ дней фіолетовая сѣрнохромовая соль. Эта соль, при кипяченіи раствора, окрашивается въ зеленый цвѣтъ, а при нагрѣваніи въ продолженіе нѣкотораго времени до 200°, она принимаетъ цвѣтъ красный.

Зеленая сѣрнохромовая соль только частью разлагается дѣйствіемъ хлористаго барія; часть сульфуриля постоянно въ ней удерживается.

Хромовые квасцы $\begin{matrix}(SO^{2\prime\prime})^3 \\ Cr^{2vi}\end{matrix}\Big\} O^6 + \begin{matrix}SO^{2\prime\prime} \\ K^2\end{matrix}\Big\} O^2 + 24aq.$ Сѣрно-

хромовая соль отличается способностью вступать съ сѣрнощелочными солями въ соединенія, образуя двойныя соли, кристаллизующіяся съ 24 частицами воды. Эти соли изоморфны съ квасцами и называются поэтому хромовыми квасцами.

Квасцы хромокаліевые получаются чрезъ приливаніе къ раствору хромистокаліевой соли свободной сѣрной кислоты и спирта. При смѣшиваніи этихъ веществъ должно дѣйствовать осторожно, чтобы избѣгнуть нагрѣванія жидкости; въ противномъ случаѣ получается не фіолетовое, а зеленое видоизмѣненіе сѣрнохромовой соли, которое образуетъ зеленую, некристаллизующуюся двойную соль. Въ растворѣ этой соли со временемъ, впрочемъ, происходитъ частичное перемѣщеніе, сопровождающееся образованіемъ фіолетовыхъ, кристаллизующихся хромовыхъ квасцовъ.

Образованіе хромовыхъ квасцовъ видно изъ нижеслѣдующаго равенства:

$$4\left(\begin{matrix}CrO^2\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 10\left(\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 3\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 11\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

хромистокаліевая соль. — сѣрная кислота. — спиртъ. — вода.

$$= 3\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2\left(\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2\right) +$$

уксусная кислота. — сѣрнокаліевая соль.

$$+ \underbrace{\left[\begin{matrix}(SO^{2\prime\prime})^3\\Cr^{2VI}\end{matrix}\Big\}O^6 + \begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2 + 24aq.\right]}_{\text{хромовые квасцы.}}$$

Если, въ этомъ производствѣ замѣнить хромистокаліевую соль солями хромистонатріевою или хромистоаммоніачною, то получатся квасцы хромонатріевые или хромоаммоніачные.

Хромо-каліевые квасцы кристаллизуются въ видѣ крупныхъ темнофіолетовыхъ октаэдровъ, изоморфныхъ съ квасцами алюминіевыми и марганцовыми. Въ водѣ они легко растворяются, но въ спиртѣ совершенно нерастворимы.

При 80° хромовые квасцы фіолетовые превращаются въ зеленое некристаллизующееся видоизмѣненіе.

Хромистый ангидритъ CrO^3. Растворяютъ двухромистокаліевую соль въ кипящей водѣ до насыщенія; потомъ даютъ жидкости охладиться, отмѣриваютъ 100 объемовъ ея и приливаютъ къ ней отъ 120 до 150 объемовъ сѣрной кислоты. Сначала жидкость сама сильно нагрѣвается; потомъ, по мѣрѣ охлажденія, осаждаются изъ нея иголь-

чатые кристаллы хромистаго ангидрита. Послѣ совершеннаго охлажденія сливаютъ кислую жидкость съ осадка; кристаллы сначала высушиваютъ въ воронкѣ, нижнее отверстіе которой заткнуто аміантомъ, а потомъ помѣщаютъ ихъ между двумя фарфоровыми пластинками, непокрытыми глазурью, и подвергаютъ сильному давленію въ продолженіе двухъ или трехъ дней.

Хромистый ангидритъ, приготовленный этимъ способомъ, всегда содержитъ примѣсь нѣкотораго количества сѣрной кислоты. Чтобы освободить его отъ этой примѣси, растворяютъ кристаллы въ водѣ и взбалтываютъ жидкость, прибавивъ къ ней немного хромистобаріевой соли; въ такомъ случаѣ сѣрная кислота осаждается въ видѣ сѣрнобаріевой соли, а соотвѣтствующее количество хромистаго ангидрита переходитъ въ растворъ.

Хромистобаріевая соль, употребляемая для очищенія хромистаго ангидрита, сама нерастворима и потому не можетъ перейти въ очищаемую жидкость. Потомъ жидкость процѣживаютъ чрезъ аміантъ и кристаллизуютъ въ пустомъ пространствѣ.

Хромистый ангидритъ кристаллизуется въ длинныхъ иглахъ красиваго краснаго цвѣта. При нагрѣваніи онъ становится почти совсѣмъ чернымъ и разлагается на кислородъ и окись хрома; отъ дѣйствія свѣта онъ также разлагается, но весьма медленно.

Хромистый ангидритъ принадлежитъ къ числу сильнѣйшихъ окисляющихъ средствъ. Если на кристаллы его налить нѣсколько капель чистаго спирта, то ангидритъ немедленно превращается въ окись хрома; при этомъ отдѣляется кислородъ и такъ много теплоты, что спиртъ нерѣдко загарается. Сѣрнистый ангидритъ и остальныя возстановляющія вещества дѣйствуютъ на хромистый ангидритъ подобно спирту.

Хлористоводородная кислота превращаетъ хромистый ангидритъ въ хлорный хромъ и воду, причемъ отдѣляется свободный хлоръ.

$$\underset{\text{хромистый ангидритъ.}}{2CrO^3} + 12\underset{\text{хлористый водородъ.}}{\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{хлорный хромъ.}}{Cr^2Cl^6} + 3\underset{\text{хлоръ.}}{\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + 6\underset{\text{вода.}}{\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)}$$

Въ присутствіи легко окисляющихся основаній, напр. гидрата закиси желѣза, хромистый ангидритъ раскисляется, не образуя соли.

Хромистая кислота $\left.\begin{matrix}CrO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ въ отдѣльномъ видѣ не была получена, но извѣстенъ рядъ солей, представляющихъ собою эту кислоту, въ которой два атома водорода замѣщены металлами. Составъ среднихъ солей соотвѣтствуетъ формулѣ $CrO^2\left\{\begin{matrix}OM'\\OM'\end{matrix}\right.$, въ которой M'

есть одноатомный металлъ. Можно также допустить существованіе кислыхъ солей, соотвѣтствующихъ формулѣ $CrO^2\begin{cases}OM'\\OH\end{cases}$, но до сихъ поръ ни одна изъ нихъ не была добыта.

Важнѣйшая изъ солей хромистой кислоты есть соль хромистокаліевая.

Хромистокаліевая соль $\left.\begin{matrix}CrO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$. Важнѣйшая и почти единственная изъ извѣстныхъ до сихъ поръ хромовыхъ рудъ есть хромистое желѣзо $\left.\begin{matrix}Cr^{2vi}\\Fe''\end{matrix}\right\}O^4$, которое встрѣчается большею частію въ видѣ сплошныхъ массъ темносѣраго цвѣта съ жирнымъ блескомъ, на Уралѣ, въ Норвегіи и въ окрестностяхъ Балтимора (въ Соединенныхъ Штатахъ). Хромистое желѣзо попадается иногда окристаллизованнымъ въ правильные октаэдры.

Толченое и отмученное хромистое желѣзо накаливаютъ въ пламенной печи съ поташемъ, къ которому прибавлено нѣсколько селитры; смѣсь постоянно мѣшаютъ, чтобы ускорить окисленіе. Отъ дѣйствія этихъ веществъ другъ на друга образуется хромистокаліевая соль.

Обожженную массу обрабатываютъ водою, которая растворяетъ не только хромистокаліевую соль, но также соль кремнекаліевую, образовавшуюся изъ заключающагося въ хромовой рудѣ кварца; поэтому къ раствору приливаютъ уксусной кислоты, пока онъ не сдѣлается кислымъ. При этомъ кремневая кислота осаждается, а средняя хромистокаліевая соль превращается въ соль двухромистую, которая, будучи трудно растворима въ холодной водѣ, легко кристаллизуется изъ жидкости. Въ заключеніе двухромистокаліевую соль снова растворяютъ въ водѣ и прибавляютъ къ раствору углекаліевой соли (138 ч. на 297 ч. двухромистокаліевой соли). Когда жидкость сдѣлалась свѣтложелтою, ее выпариваютъ и получаютъ среднюю хромистокаліевую соль въ видѣ желтыхъ кристалловъ.

$$\left.\begin{matrix}CrO^{2''}\\ \\CrO^{2''}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}OK\\O\\OK\end{matrix} + CO''\begin{cases}OK\\OK\end{cases} = CO'',O + 2\left(CrO^{2''}\begin{cases}KO\\KO\end{cases}\right)$$

двухромистокаліевая соль. — углекаліевая соль. — угольный ангидритъ. — хромистокаліевая соль.

Хромистокаліевая соль, какъ и соль двухромистокаліевая, употребляются въ большомъ количествѣ въ живописи и въ красильномъ искусствѣ.

Хлорныя производныя хромистой кислоты.

Извѣстно соединеніе $Cr\ O^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$, которое представляетъ собою нормальную хромистую кислоту, въ которой одна частица гидроксила замѣщена хлоромъ, между тѣмъ какъ другая частица осталась неизмѣнною. Это соединеніе, извѣстное подъ именемъ хромистаго хлоргидрина, существуетъ впрочемъ не иначе, какъ въ соединеніи съ двумя частицами хлористоводородной кислоты, какъ видно изъ формулы $CrO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.,\ 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right)\Big\}$. Весьма вѣроятно, что хлористоводородная кислота играетъ въ ней роль кристаллизаціонной воды; поэтому ее при обозначеніи атомистическаго состава тѣла можно выпустить.

Хромистый хлоръ-гидринъ содержитъ еще одинъ атомъ типическаго водорода и способенъ, слѣдовательно, къ металлическому замѣщенію. Каліевое производное его дѣйствительно добыто; составъ этого производнаго выраженъ въ формулѣ $CrO^{2\prime\prime}\left|\begin{matrix}OK\\Cl\end{matrix}\right.$.

Тѣло это извѣстно подъ невѣрнымъ названіемъ: хромокислаго хлористаго калія; лучше назвать его хлорохромистымъ каліемъ. Оно получается при кипяченіи раствора хромистокаліевой соли съ хлористоводородною кислотою, пока изъ него не начнетъ отдѣляться хлоръ. Изъ бурой жидкости при охлажденіи осаждаются превосходные оранжево-желтые кристаллы.

$$CrO^{2\prime\prime}\left|\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + CrO^{2\prime\prime}\left|\begin{matrix}OK\\Cl\end{matrix}\right.$$

хромистокаліевая соль. — хлористый водородъ. — вода. — хлористый калій. — хлорохромистый калій.

Возможно, впрочемъ, произвести замѣщеніе обѣихъ группъ НО въ хромистой кислотѣ двумя атомами хлора. Въ такомъ случаѣ получатая тѣло $CrO^{2}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$, извѣстное подъ именемъ хлорохромистой кислоты. Было бы раціональнѣе называть его хромистымъ двухлоръ-гидриномъ или хлористымъ кромиломъ.

Хлористый хромилъ разлагается, отъ прикосновенія съ водою, на хромистый ангидритъ и хлористоводородную кислоту.

$$CrO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = CrO^{3} + 2\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

хлористый хромилъ. — вода. — хромистый ангидритъ. — хлористый водородъ.

Хлористый хромилъ получается въ видѣ жидкости кровянокраснаго цвѣта, при перегонкѣ сплавленной смѣси поваренной соли и хромистокаліевой соли, облитой сѣрною кислотою. Перегонка производится въ стекляной ретортѣ, и только къ концу опыта реторту слегка нагрѣваютъ.

Сгущенныя производныя хромистой кислоты.

Хромистая кислота раздѣляетъ съ прочими многоатомными кислотами, въ особенности же съ сѣрной кислотой, на которую она весьма похожа по составу и строенію, способность сгущаться. Хотя до сихъ поръ еще и не получены ни кислота двухромистая $\left.\begin{matrix} CrO^{2} \\ \\ CrO^{2} \end{matrix}\right\{\begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix}$, соотвѣтствующая кислотѣ двусѣрной, ни кислота трихромистая $\left.\begin{matrix} CrO^{2''} \\ \\ CrO^{2''} \\ \\ CrO^{2''} \end{matrix}\right\{\begin{matrix} OH \\ O \\ \\ O \\ OH \end{matrix}$, но хорошо извѣстна кислота, отличающаяся отъ двухромистой только тѣмъ, что въ ней хромилъ $CrO^{2''}$ замѣщенъ радикаломъ сульфурилъ $SO^{2''}$. Эта кислота называется сульфохромистою $\left.\begin{matrix} CrO^{2''} \\ \\ SO^{2''} \end{matrix}\right\{\begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix}$. Кромѣ того извѣстны соли кислотъ: сульфохромистой, двухромистой и даже трихромистой. Изъ этихъ солей замѣчательны: соль двухромистокаліевая и соль трихромистокаліевая.

Двухромистокаліевая соль $\left.\begin{matrix} CrO^{2''} \\ \\ CrO^{2''} \end{matrix}\right\{\begin{matrix} OK \\ O \\ OK \end{matrix}$. Мы познакомились со способомъ добыванія этой соли при изученіи способа приготовленія хромистокаліевой соли изъ хромистаго желѣза.

Двухромистокаліевая соль легко кристаллизуется въ красивыхъ оранжевыхъ кристаллахъ и употребляется главнымъ образомъ въ красильномъ искусствѣ.

Трихромистокаліевая соль $\left.\begin{matrix}CrO^{2\prime\prime}\\ \\ CrO^{2\prime\prime}\\ \\ CrO^{2\prime\prime}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}OK\\ O\\ \\ O\\ OK\end{matrix} = Cr^3K^2O^{10}$. Это тѣло получается въ видѣ красивыхъ темнокрасныхъ кристалловъ, отличающихся перламутровымъ блескомъ, если охладить насыщенный растворъ двухромистокаліевой соли въ обыкновенной азотной кислотѣ, приготовленной при 60°. Это тѣло на воздухѣ чернѣетъ, кипитъ при 145°; плотность его = 3,631.

Хромовая кислота CrH^2O^4. Эта кислота до сихъ поръ не изслѣдована съ точностью. При дѣйствіи перекиси водорода на хромистый ангидритъ получается тѣло, которое нѣкоторыми принимается за кислоту, другими же за хромовый ангидритъ. Это тѣло красиваго, синяго цвѣта; оно растворимо въ эѳирѣ и весьма непостоянно.

Хромъ вступаетъ въ химическое соединеніе съ сѣрою; по нынѣшнее время описанъ только полуторасѣрнистый хромъ Cr^2S^3.

СВИНЕЦЪ.

Соединенія свинца съ галоидами.

Къ стр. 269. **Хлористый свинецъ** $Pb\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$. Это соединеніе получается при нагрѣваніи окиси свинца (глета) въ хлористоводородной кислотѣ; при этомъ получается бѣлая масса, которая кристаллизуется изъ раствора въ кипящей водѣ, въ видѣ игольчатыхъ кристалловъ, отличающихся серебристымъ блескомъ.

Хлористый свинецъ можно также приготовить, приливая къ крѣпкому раствору свинцовой соли хлористоводородной кислоты или раствора поваренной соли:

$$1)\quad \underset{\text{окись свинца.}}{PbO} + \underset{\text{хлористый водородъ.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{хлористый свинецъ.}}{PbCl^2} + \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

$$2)\quad \underset{\text{азотносвинцовая соль.}}{Pb\left\{\begin{matrix}ONO^2\\ONO^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{хлористый натрій.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{азотнонатріевая соль.}}{2\left(\left.\begin{matrix}NO^2\\Na\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{хлористый свинецъ.}}{Pb''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Хлористый свинецъ весьма мало растворимъ въ холодной водѣ;

въ водѣ кипящей онъ растворяется легче, а въ спиртѣ совершенно нерастворимъ.

Хлористый свинецъ плавится прежде краснаго каленія; при дальнѣйшемъ накаливаніи онъ распространяетъ густой дымъ. При охлажденіи расплавленный хлористый свинецъ превращается въ роговидную, просвѣчивающую массу, которая легко рѣжется ножемъ; эта масса прежде называлась роговымъ свинцомъ.

На заводахъ приготовляютъ, для употребленія въ живописи, желтыя краски, состоящія изъ сплава окиси свинца съ хлористымъ свинцомъ. Къ числу подобныхъ соединеній принадлежитъ кассельская, или минеральная желть.

Бромистый свинецъ $PbBr^2$. Онъ получается, путемъ обмѣннаго разложенія, при дѣйствіи бромистаго натрія на растворъ свинцовой соли. Бромистый свинецъ нерастворимъ въ спиртѣ, мало растворимъ въ холодной водѣ, но лучше въ горячей. Онъ получается въ видѣ красивыхъ чешуекъ при охлажденіи горячаго насыщеннаго раствора въ водѣ.

Іодистый свинецъ PbI^2. Онъ получается при дѣйствіи іодистаго калія на горячій растворъ свинцовой соли.

Іодистый свинецъ есть порошокъ желтаго цвѣта, нерастворимый въ спиртѣ, мало растворяющійся въ холодной водѣ, но значительно лучше въ горячей. При охлажденіи горячаго раствора, онъ осаждается въ видѣ желтыхъ листковъ съ золотистымъ блескомъ. При плавленіи на воздухѣ, онъ превращается въ іодъ-окись свинца, отдѣляя часть іода. Но если произвести нагрѣваніе іодистаго свинца безъ доступа воздуха, то масса сначала принимаетъ цвѣтъ желтокрасноватый, потомъ кирпичнокрасный, затѣмъ краснобурый и переходитъ, наконецъ, въ жидкое состояніе. Расплавленный при этихъ условіяхъ іодистый свинецъ есть масса краснобурая, которая при остываніи желтѣетъ.

Іодистый свинецъ соединяется съ хлористымъ водородомъ, съ іодистымъ каліемъ и іодистымъ аммоніемъ и т. д., образуя двойныя соли. Соединяясь съ аммоніакомъ, іодистый свинецъ образуетъ іодистый пломбодіаммоній $[Pb''H^6N^2] I^2$.

Соединенія свинца съ двухатомными металлоидами.

Сѣрнистый свинецъ PbS. Сѣрнистый свинецъ встрѣчается въ природѣ и составляетъ самую обыкновенную свинцовую руду; онъ извѣстенъ въ минералогіи подъ именемъ свинцоваго блеска. Можно

искусственно приготовить сѣрнистый свинецъ, пропуская сѣрнистый водородъ въ растворъ соли свинца.

$$Pb''\left\{\begin{matrix}ONO^2\\ONO^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = 2\left(\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right) + PbS$$

Сѣрнистый свинецъ, полученный путемъ обмѣннаго разложенія, представляетъ черный, аморфный порошокъ. Природный свинцовый блескъ часто бываетъ окристаллизованъ въ кубахъ, синеватосѣраго цвѣта, съ металлическимъ блескомъ. Плотность свинцоваго блеска 7,25 до 7,7; онъ плавится въ краснокалильномъ жару и даже частью превращается въ парообразное состояніе.

Намъ уже извѣстно, что при обжиганіи свинцоваго блеска образуются: сѣрнистый ангидритъ, окись свинца и сѣрносвинцовая соль; далѣе мы видѣли, что при накаливаніи съ окисью свинца или сѣрносвинцовою солью, свинцовый блескъ даетъ сѣрнистый ангидритъ и металлическій свинецъ.

Хлористоводородная кислота на свинцовый блескъ не дѣйствуетъ; разведенная сѣрная кислота также не оказываетъ на него дѣйствія. Кипящая крѣпкая сѣрная кислота превращаетъ свинцовый блескъ въ сѣрносвинцовую соль, распадаясь при этомъ на воду и сѣрнистый ангидритъ.

Разведенная азотная кислота превращаетъ свинцовый блескъ въ азотносвинцовую осль, причемъ сѣра отдѣляется въ твердомъ видѣ; сначала, впрочемъ, образуется сѣрнистый водородъ, который въ свою очередь разлагается дѣйствіемъ азотной кислоты:

$$PbS + 2\left(\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right) = Pb''\left\{\begin{matrix}ONO^2\\ONO^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$$

сѣрнистый свинецъ.	азотная кислота.	азотносвинцовая соль.	сѣрнистый водородъ.

При дѣйствіи крѣпкой азотной кислоты, часть выдѣлившейся сѣры окисляется, превращаясь въ сѣрную кислоту, которая осаждаетъ соотвѣтствующую часть свинца, въ видѣ сѣрносвинцовой соли.

Въ результатѣ получатся, слѣдовательно, тѣ же продукты, какъ и при дѣйствіи разведенной кислоты, и нѣкоторое количество сѣрносвинцовой соли. Дымящаяся азотная кислота превращаетъ сѣрнистый свинецъ въ сѣрносвинцовую соль.

Свинцовый блескъ иногда содержитъ серебро, въ особенности когда онъ окристаллованъ въ мелкихъ кристаллахъ.

Кромѣ сѣрнистаго свинца PbS существуютъ еще: полусѣрнистый свинецъ Pb^2S и четвертьсѣрнистый свинецъ Pb^4S. Полусѣрнистый свинецъ образуется при металлургической обработкѣ свинцоваго блеска.

Его также можно получить при сплавленіи 2 атомовъ свинца съ однимъ атомомъ сѣры. Четвертьсѣрнистый свинецъ получается при накаливаніи смѣси изъ 100 ч. свинцоваго блеска съ 84 ч. свинца.

Окись свинца PbO. Если накаливать свинецъ при доступѣ воздуха, то образуется желтый порошокъ, состоящій изъ окиси свинца и называемый въ техникѣ массикотомъ. Эта же порошковатая окись получается при осторожномъ прокаливаніи азотносвинцовой или углесвинцовой соли. Расплавленный массикотъ принимаетъ при остываніи кристаллическое сложеніе, въ этомъ видѣ онъ въ торговлѣ извѣстенъ подъ именемъ глета.

Окись свинца показываетъ при различныхъ условіяхъ различные цвѣта; желтокрасноватый цвѣтъ глета при высокой температурѣ переходитъ въ чисто желтый, но при охлажденіи онъ снова принимаетъ первоначальный свой цвѣтъ. Соли щелочей разлагаются глетомъ, взятымъ въ избыткѣ, при чемъ щелочь переходитъ въ свободное состояніе.

Если кипятить глетъ въ крѣпкомъ растворѣ ѣдкаго кали, то онъ перейдетъ въ растворъ. Но при охлажденіи раствора, изъ него опять осаждается окись свинца въ видѣ мелкихъ, но весьма тяжелыхъ кристалловъ.

Сплавленная окись свинца поглощаетъ въ краснокалильномъ жару кислородъ изъ воздуха, выдѣляя его снова при охлажденіи. Расплавленный глетъ быстро разъѣдаетъ глиняные тигли, соединяясь съ находящимся въ глинѣ кремневымъ ангидритомъ.

Окись свинца вступаетъ съ кислотами въ реакцію обмѣннаго разложенія, образуя соли свинца, отличающіяся большимъ постоянствомъ. По химическимъ свойствамъ она, слѣдовательно, принадлежитъ къ основнымъ ангидритамъ. Кромѣ того она, какъ мы видѣли, способна растворяться въ щелочныхъ жидкостяхъ, показывая въ нѣкоторой степени свойства кислотнаго ангидрита.

При умѣренномъ, но продолжительномъ нагрѣваніи въ прикосновеніи съ воздухомъ, окись свинца поглощаетъ кислородъ, не плавясь, и превращается въ сурикъ.

Гидратъ свинца $Pb\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$. Гидратъ этого состава еще не добытъ, но извѣстенъ длинный рядъ солей, ему соотвѣтствующихъ, важнѣйшія изъ которыхъ суть: соли сѣрносвинцовая, азотносвинцовая, хромистосвинцовая, уксусносвинцовая и углесвинцовая.

Сѣрносвинцовая соль $\begin{matrix}SO^{2}{''}\\Pb''\end{matrix}\Big\}O^2$. На ситцепечатныхъ фабрикахъ приготовляютъ уксусноалюминіевую соль, осаждая соль сѣрноалюмин-

кисвую уксусныиъ свинцомъ. При этой реакціи сѣрносвинцовая соль получается какъ побочный продуктъ.

$$\left.\begin{matrix}(SO^{2''})^3\\ Al^{2vi}\end{matrix}\right\}O^6 + 3\left(Pb''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\ OC^2H^3O\end{matrix}\right.\right) = \left.\begin{matrix}Al^{2vi}\\ (C^2H^3O)^6\end{matrix}\right\}O^6$$

сѣрноалюминиевая соль. уксусносвинцовая соль. уксусноалюминиевая соль.

$$+ 3\left(\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ Pb''\end{matrix}\right\}O^2\right)$$

сѣрносвинцовая соль.

Сѣрносвинцовая соль иногда встрѣчается въ природѣ окристаллованною, составляя минералъ, извѣстный подъ именемъ свинцоваго купороса. Приготовленная искусственно, она представляетъ порошокъ бѣлаго цвѣта, нерастворимый въ водѣ и слабо растворимый въ кислыхъ жидкостяхъ.

Аммоніакальныя соли вступаютъ съ сѣрносвинцовою солью въ обмѣнное разложеніе, въ слѣдствіе котораго она переходитъ въ растворъ. Особенно хорошо растворяется она въ соли винноамоніачной.

Сѣрносвинцовая соль отличается отъ сѣрныхъ солей остальныхъ тяжелыхъ металловъ тѣмъ, что не разлагается при накаливаніи, но только плавится. Она разлагается только при посредствѣ желѣза, цинка или угля. При прокаливаніи сѣрносвинцовой соли съ углемъ, получаются различные продукты, смотря по количеству угля и по температурѣ; если соль быстро прокалить съ избыткомъ угля, то получится сѣрнистый свинецъ, а при медленномъ накаливаніи отдѣляется сѣрнистый ангидритъ, и въ остаткѣ получается полусѣрнистый свинецъ. Если взять столько угля, сколько нужно, чтобы превратить весь сѣрный ангидритъ въ сѣрнистый ангидритъ и чтобы возстановить окись свинца, то въ остаткѣ получится совершенно чистый металлическій свинецъ.

При кипяченіи въ растворѣ угленатріевой соли, сѣрносвинцовая соль превращается въ углесвинцовую, а въ растворѣ получается сѣрнонатріевая соль.

Если влажную смѣсь, состоящую изъ одной частицы сѣрносвинцовой соли и получастицы извести, оставить въ покоѣ, то получится гидратъ свинца, который легко растворяется въ уксусной кислотѣ, превращаясь въ уксусносвинцовую соль.

Въ вышеизложенномъ указано на нѣсколько весьма удобныхъ способовъ примѣненія сѣрносвинцовой соли, обыкновенно считающейся на заводахъ безполезнымъ остаткомъ.

Азотносвинцовая соль $Pb''\left\{\begin{matrix}ONO^2\\ ONO^2\end{matrix}\right.$. Эта соль получается при рас-

творенiи окиси свинца или металлическаго свинца въ кипящей азотной кислотѣ. Эта соль, весьма мало растворимая въ кислотахъ, осаждается, слѣдовательно, по мѣрѣ образованiя. Осадокъ растворяютъ въ водѣ и кристаллизуютъ.

Въ горячей водѣ азотносвинцовая соль растворяется лучше, чѣмъ въ холодной; въ спиртѣ она совершенно нерастворима.

При нагрѣванiи азотносвинцовая соль разлагается на азотноватую окись, кислородъ и окись свинца.

Если растворъ этой соли кипятить въ прикосновенiи съ окисью свинца, то получится основная соль, составъ которой представленъ въ формулѣ: $Pb''\begin{cases}ONO^2\\OH\end{cases}$

$$Pb''\begin{cases}ONO^2\\ONO^2\end{cases} + PbO + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(Pb''\begin{cases}ONO^2\\OH\end{cases}\right)$$

средняя азотносвинцовая соль. — окись свинца. — вода. — основная азотносвинцовая соль.

При нагрѣванiи съ металлическимъ свинцомъ и съ водою, азотносвинцовая соль превращается въ соль азотистой кислоты, содержащей большой избытокъ металла. При дѣйствiи струи угольнаго ангидрита на послѣднюю соль, получаются соли углесвинцовая и средняя азотистосвинцовая:

$$1)\ Pb\begin{cases}ONO^2\\ONO^2\end{cases} + 2\,Pb = \left.\begin{matrix}Pb''\{ONO\\Pb''\begin{cases}O\\O\end{cases}\\Pb''\{ONO\end{matrix}\right\}$$

средняя азотносвинцовая соль. — свинецъ. — азотистотрехсвинцовая соль.

$$2)\ \left.\begin{matrix}Pb''\{ONO\\Pb''\begin{cases}O\\O\end{cases}\\Pb''\{ONO\end{matrix}\right\} + 2\,CO^2 = 2\left(\left.\begin{matrix}CO^{2''}\\Pb''\end{matrix}\right\}O^2\right) + Pb''\begin{cases}ONO\\ONO\end{cases}$$

азотистотрехсвинцовая соль. — угольный ангидритъ. — углесвинцовая соль. — средняя азотистосвинцовая соль.

Хромистосвинцовая соль $\left.\begin{matrix}CrO^{2''}\\Pb''\end{matrix}\right\}O^2$. Хромистосвинцовая соль получается путемъ обмѣннаго разложенiя, при дѣйствiи уксусносвинцовой соли на хромистый или двухромистый калiй.

$$\left.\begin{matrix}CrO^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + Pb''\begin{cases}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{cases} = \left.\begin{matrix}CrO^{2''}\\Pb''\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)$$

хромистокалiевая соль. — уксусносвинцовая соль. — хромистосвинцовая соль. — уксуснокалiевая соль.

Хромистосвинцовая соль встрѣчается иногда въ природѣ въ видѣ

превосходныхъ красныхъ кристалловъ (моноклинометрическихъ), извѣстныхъ въ минералогіи подъ именемъ красной хромовой руды.

Искусственная хромистосвинцовая соль, употребляемая въ живописи и въ красильномъ искусствѣ подъ именемъ хромовой желти, есть порошокъ красиваго желтаго цвѣта, который плавится въ краснокалильномъ жару. Отвердѣвшая масса имѣетъ красноватый цвѣтъ.

Если дѣйствуютъ другъ на друга растворы не среднихъ солей хромистокаліевой и уксусносвинцовой, то получатся осадки различныхъ цвѣтовъ. Цвѣта осадковъ также измѣняются, смотря по температурѣ, при которой производятъ осажденіе. Вообще, чѣмъ краснѣе осадки хромистосвинцовой соли, тѣмъ болѣе они содержатъ металла.

Уксусносвинцовая соль $Pb''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right. + 3\ aq.$ Если подвергнуть свинецъ одновременному дѣйствію воздуха и паровъ уксусной кислоты, то образуется основная уксусносвинцовая соль. При раствореніи этой соли въ избыткѣ уксусной кислоты, образуется жидкость, изъ которой, при медленномъ выпариваніи, получаются красивые крупные кристаллы средней уксусносвинцовой соли $Pb''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.$ $+ 3\ aq.$

Эту соль обыкновенно получаютъ, растворяя глетъ въ уксусной кислотѣ.

Средняя уксусносвинцовая соль весьма легко растворяется въ водѣ. Аммоніакъ въ этомъ растворѣ осадка не образуетъ, потому что, реагируя на уксусносвинцовую соль, онъ не выдѣляетъ гидрата, но даетъ основную соль, растворимую въ водѣ.

Въ растворѣ средней уксусносвинцовой соли глетъ легко растворяется при нагрѣваніи. При этомъ образуются, смотря по продолжительности дѣйствія и по количеству глета, различныя основныя соли. При дѣйствіи струи углекислаго газа на эти соли, онѣ разлагаются, превращаясь въ углесвинцовую соль, между тѣмъ какъ средняя уксусносвинцовая соль, вновь образующаяся при этой реакціи, переходитъ въ растворъ.

$$\underset{\text{средняя уксусносвинцовая соль.}}{Pb''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.} + \underset{\text{окись свинца.}}{PbO} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} = \underset{\text{основная уксусносвинцовая соль.}}{2\left(Pb''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OH\end{matrix}\right.\right)}$$

$$2)\quad \underset{\text{основная уксусносвинцовая соль.}}{\left(Pb''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OH\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{CO^2} = \underset{\text{углесвинцовая соль.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Pb''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{средняя уксусносвинцовая соль.}}{Pb''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.}$$

$$+ \underset{\text{вода.}}{H^2O}$$

Средняя уксусносвинцовая соль извѣстна въ техникѣ подъ именемъ свинцоваго сахара и употребляется въ большомъ количествѣ въ красильномъ искусствѣ.

Углесвинцовая соль $\left.\begin{matrix}CO'' \\ Pb''\end{matrix}\right\} O^2$. Углесвинцовая соль встрѣчается въ природѣ въ видѣ прозрачныхъ кристалловъ четвертой системы; этотъ минералъ извѣстенъ подъ именемъ бѣлой свинцовой руды. Въ лабораторіяхъ получаютъ эту соль въ видѣ бѣлаго порошка, смѣшивая растворъ уксусносвинцовой соли съ растворомъ соли угленатріевой.

Основная углесвинцовая соль, извѣстная подъ именемъ свинцовыхъ бѣлилъ, приготовляется на фабрикахъ въ большихъ размѣрахъ различными способами, которые всѣ основываются на разложеніи основной уксусносвинцовой соли угольнымъ ангидритомъ. Изъ этихъ способовъ замѣчательны: 1) старинный голландскій способъ и 2) способъ Тенара, употребляемый на заводахъ г. Клиши (Clichy).

Голландскій способъ. Въ навозѣ устанавливаютъ рядами нѣсколько тысячъ глиняныхъ, крытыхъ глазурью горшковъ; въ каждый горшокъ вливаютъ немного пивнаго уксуса и вставляютъ свинцовый листъ, свернутый въ трубку. Каждый горшокъ неплотно прикрываютъ свинцовымъ листомъ.

Свинцовые листы подвергаются, слѣдовательно, одновременному дѣйствію кислорода воздуха, уксусныхъ паровъ и угольнаго ангидрита, постоянно выдѣляющагося изъ тлѣющаго навоза.

Находясь подъ вліяніемъ воздуха и уксусныхъ паровъ, свинецъ сначала покрывается слоемъ основной уксусносвинцовой соли, которая превращается дѣйствіемъ угольнаго ангидрита въ соль углесвинцовую, причемъ образуется средняя уксусносвинцовая соль. По прошествіи двухъ или трехъ недѣль вынимаютъ свинцовые листы, и соскабливаютъ образовавшійся на нихъ слой углесвинцовой соли. Полученныя такимъ образомъ бѣлила обмываютъ водою, для удаленія уксусныхъ солей; потомъ ихъ просушиваютъ и растираютъ въ порошокъ.

Способъ Тенара. Растворяютъ значительный избытокъ глета въ уксусной кислотѣ; тогда получится уксуснотрехсвинцовая соль такого состава.

$$\left.\begin{matrix}Pb''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O \\ O\end{matrix}\right. \\ Pb''\left\{\begin{matrix} \\ O\end{matrix}\right. \\ Pb''\left\{OC^2H^3O\right.\end{matrix}\right\} + 3\ aq.$$

Растворъ этой соли подвергается дѣйствію струи угольнаго ангидрита; при этомъ двѣ частицы окиси свинца отдѣляются въ видѣ угольной соли и образуется средняя уксусносвинцовая соль.

$$\left.\begin{matrix} Pb''\{O^2CH^3O \\ Pb''\begin{Bmatrix}O\\O\end{matrix} \\ Pb''\{O^2CH^3O \end{matrix}\right\} + 2\ CO^2 = 2\left(\begin{matrix}C''O\\Pb''\end{matrix}\Big\}O^2\right) + Pb''\begin{Bmatrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{Bmatrix}$$

уксуснотрехсвинцовая соль. угольный ангидритъ. углесвинцовая соль. средняя уксусносвинцовая соль.

При кипяченіи раствора образовавшейся средней уксусносвинцовой соли съ глетомъ, вновь получается значительное количество уксуснотрехсвинцовой соли, которую въ свою очередь превращаютъ въ соль угольную. Возможно было бы превратить безконечно великое количество окиси свинца въ свинцовыя бѣлила, употребляя всегда ту же самую уксусную кислоту, еслибъ не было потерь въ матеріалахъ, столь неизбѣжныхъ при всякомъ фабричномъ производствѣ.

Бѣлила, приготовленныя по способу Тенара, кроютъ хуже бѣлилъ, полученныхъ голландскимъ способомъ, потому что онѣ состоятъ изъ мельчайшихъ прозрачныхъ кристалловъ. Достаточно, впрочемъ, прокипятить французскія бѣлила съ слабымъ растворомъ углекаліевой соли, чтобы придать имъ всѣ свойства голландскихъ.

До послѣдняго времени, рабочіе подвергаются на заводахъ, въ которыхъ производятъ бѣлила, всѣмъ опасностямъ свинцовыхъ отравленій, т. е. медленному разрушенію жизненной дѣятельности. Гг. Pallu и Delaunay удалось на столько усовершенствовать гигіеническія условія на заводѣ Portillon, близъ Тура (Tours), что въ немъ не встрѣчается болѣе случаевъ подобныхъ отравленій.

При высокой температурѣ углеизвестковая соль разлагается на окись свинца и угольный ангидритъ.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\Pb''\end{matrix}\right|O^2 = CO^2 + Pb''O$$

углесвинцовая соль. угольный ангидритъ. окись свинца.

Въ кислотахъ она растворяется съ отдѣленіемъ угольнаго ангидрита и образованіемъ свинцовой соли и воды.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\Pb''\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O = CO^2 + Pb''\begin{Bmatrix}ONO^2\\ONO^2\end{Bmatrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right|O$$

углесвинцовая соль. азотная кислота. угольный ангидритъ. азотносвинцовая соль. вода.

Сѣрнистый водородъ окрашиваетъ углесвинцовую соль, какъ и всѣ остальныя соли свинца, въ черный цвѣтъ, образуя сѣрнистый свинецъ; поэтому тѣ части картинъ, которыя произведены свинцовыми бѣлилами, со временемъ чернѣютъ. Чтобы возвратить попортившимся частямъ картинъ ихъ первоначальный бѣлый цвѣтъ, предложено было обрабатывать ихъ перекисью водорода, которая превращаетъ сѣрнистый свинецъ въ сѣрносвинцовую осль, т. е. въ вещество столь же бѣлое, какъ и бѣлила.

Двусвинцовый гидратъ $\begin{matrix} Pb'' \\ \\ Pb'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix}\right\}$. Это тѣло получается при дѣйствіи ѣдкаго кали на растворъ соли свинца. Оно растворимо въ $^{1}/_{7000}$ ч. воды; но легче растворяется въ избыткѣ щелочи. Двусвинцовый гидратъ имѣетъ бѣлый цвѣтъ, который при нагрѣваніи переходитъ въ красноватый, потому что гидратъ, выдѣляя воду, правращается въ безводную окись свинца.

Перекись свинца (свинцовый ангидритъ) PbO^2. Сурикъ можно принять, какъ мы тотчасъ увидимъ, за свинцовую соль нормальной свинцовой кислоты. Если его обрабатывать кислотами, то онъ имъ передаетъ элементы окиси свинца, а въ остаткѣ получится бурый порошокъ, который промываютъ и высушиваютъ. Этотъ порошокъ есть свинцовый ангидритъ PbO^2.

Это тѣло также получается при дѣйствіи хлорноватистой кислоты на окись свинца, плавающую въ водѣ.

Перекись свинца принадлежитъ къ кислотнымъ ангидритамъ; она соедвняется съ основаніями и образуетъ кристаллизующіяся соли. Нагрѣвая ее съ ѣдкимъ кали, г. Фреми получилъ каліевую соль этого ангидрита въ кристаллахъ, составъ которыхъ онъ выражаетъ формулою: $PbO^2, K^2O + 3aq$; но было бы раціональнѣе выражать составъ этого тѣла формулою $\left.\begin{matrix} Pb^{IV} \\ K^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + 2aq$, относя его къ типу нормальной свинцовой кислоты $\left.\begin{matrix} Pb^{IV} \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^4$, по нынѣшнее время, впрочемъ, еще не добытой.

При нагрѣваніи съ кислотою, свинцовый ангидритъ отдѣляетъ кислородъ и превращается въ свинцовую соль; изъ этого слѣдуетъ, что смѣсь свинцоваго ангидрита съ сѣрною кислотою принадлежитъ къ числу сильныхъ окисляющихъ средствъ.

$$2PbO^2 + 2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\} O^2\right) = 2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\Pb''\end{matrix}\Big\} O^2\right) + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} O\right) + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}.$$

перекись свинца. — сѣрная кислота. — сѣрносвинцовая соль. — вода. — кислородъ.

Сурикъ или соляная окись свинца Pb^3O^4. Эта окись должна быть въ нынѣшнее время принята за соль нормальной свинцовой кислоты, въ которой H^4 замѣщены Pb''^2.

$$\begin{matrix}Pb^{iv}\\H^4\end{matrix}\Big\} O^4 - 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\right) + 2Pb'' = \begin{matrix}Pb^{iv}\\Pb''^2\end{matrix}\Big\} O^4.$$

свинцовая кислота. — водородъ. — свинецъ. — свинцовая соль свинцовой кислоты (сурикъ).

Дѣйствительно, можно получить сурикъ въ состоянiи гидрата, если смѣшать растворы свинцоваго ангидрита и окиси свинца въ ѣдкомъ кали.

На заводахъ сурикъ приготовляютъ, умѣренно нагрѣвая окись свинца въ соприкосновенiи съ воздухомъ. Приготовленный этимъ путемъ сурикъ не отличается постоянствомъ состава.

Сурикъ отличается красивымъ краснымъ цвѣтомъ, и употребляется въ производствѣ хрустальнаго стекла и въ живописи.

ПЛАТИНА.

Къ стр. 274. **Хлорная платина** $PtCl^4$ получается путемъ растворенiя платины въ царской водкѣ и выпариванiя жидкости для удаленiя свободной кислоты.

Хлорная платина легко растворяется въ водѣ, въ спиртѣ и въ эфирѣ; она при нагрѣванiи плавится, но при дальнѣйшемъ возвышенiи температуры, сначала разлагается на хлоръ и хлористую платину, а потомъ на хлоръ и платину. Двойныя соли, образуемыя ею съ хлористыми соединенiями металловъ щелочей, въ водѣ весьма мало растворяются; въ спиртѣ же онѣ совершенно нерастворимы. Въ краснокалильномъ жару двойныя соли эти разлагаются на хлористый металлъ (щелочей), платину и свободный хлоръ. Изъ двойной соли хлорной платины и хлористаго аммонiя, при этихъ же условiяхъ, получается остатокъ, состоящiй изъ чистой платины, такъ какъ хлористый аммонiй при высокой температурѣ улетучивается.

Къ стр. 289. **Соли хромистой кислоты.** Соли хромистой кислоты (среднiя хромовокислыя соли дуалистовъ) имѣютъ желтый цвѣтъ, соли двухромистой кислоты (кислыя хромовокислыя соли дуалистовъ)

имѣютъ цвѣтъ красный или оранжевый. Соли какъ той, такъ и другой кислоты употребляются въ красильномъ искусствѣ.

Растворимыя соли хромистой кислоты производятъ въ металлическихъ растворахъ осадки, нерѣдко отличающіеся яркими цвѣтами; съ солями свинца, напр., образуются осадки красиваго желтаго цвѣта.

При нагрѣваніи съ хлористоводородною кислотою и спиртомъ или другимъ возстановляющимъ средствомъ, соли этихъ кислотъ окрашиваются въ зеленый цвѣтъ, превращаясь въ растворъ хлорнаго хрома.

Соли этихъ кислотъ даютъ, при перегонкѣ ихъ со смѣсью сплавленной поваренной соли и сѣрной кислоты, красноватую жидкость, которая дѣйствіемъ аммоніакальной жидкости окрашивается въ желтый цвѣтъ и въ этомъ состояніи производитъ осадокъ съ уксусносвинцовою солью.

ПРИЛОЖЕНІЕ.

Гипотеза Проута (Prout).

Давно уже философы допускали, что матерія единична, и что различныя вещества, насъ окружающія, суть не что иное, какъ различныя проявленія этой единичной матеріи, — проявленія, различный характеръ которыхъ зависитъ отъ различной степени сгущаемости. Этотъ взглядъ находится въ полной гармоніи съ неопровержимымъ фактомъ совершенно одинаковаго дѣйствія силы тяжести на всѣ тѣла и съ понятіемъ о необыкновенной простотѣ великихъ законовъ природы, утвердившимся въ наукѣ. Нѣсколько лѣтъ тому назадъ, англійскій химикъ Грэмъ (Graham), излагая свои воззрѣнія на строеніе матеріи, пришелъ къ тому заключенію, что химическіе атомы образуются путемъ скопленія мельчайшихъ, совершенно тожественныхъ массъ, называемыхъ имъ ультиматами; эти ультиматы одарены, по мнѣнію Грэма, сотрясательнымъ движеніемъ, измѣняющаяся быстрота котораго есть главная причина различія въ свойствахъ, замѣчаемаго въ различныхъ тѣлахъ.

Въ началѣ нынѣшняго столѣтія англійскій химикъ Проутъ хотѣлъ доказать опытомъ справедливость теоріи единичности матеріи. Онъ утверждалъ, что атомные вѣса простыхъ тѣлъ представляютъ величины кратныя отъ атомнаго вѣса водорода. Основываясь на этомъ наблюденіи, Проутъ смотрѣлъ на всѣ элементы, какъ на простые полимеры водорода.

Гипотеза Проута принадлежитъ къ числу такихъ, съ которыми нельзя безусловно согласиться, но нельзя ее и опровѣргнуть, въ особенности во время появленія ея на свѣтъ. Атомный вѣсъ водорода, дѣйствительно, весьма невеликъ, по сравненію съ атомными вѣсами

тяжелыхъ металловъ, но нельзя было положительно сказать, на сколько найденныя величины согласны съ дѣйствительными.

Но со временемъ способы химическаго анализа были усовершенствованы, и химики, основываясь на положительныхъ данныхъ, пришли къ убѣжденію, что гипотеза Проута не соглашается съ фактами, и не можетъ быть поэтому допущена наукою.

Чтобы привести эту гипотезу въ согласіе съ извѣстными фактами, г. Дюма нѣсколько иначе формулировалъ ее. Въ мемуарѣ, представленномъ въ 1859 году, онъ говоритъ, что атомные вѣса всѣхъ тѣлъ суть кратныя отъ атомнаго вѣса неизвѣстнаго тѣла, вѣсъ атома котораго вчетверо менѣе водорода, или, говоря другими словами, вѣса атомовъ всѣхъ тѣлъ суть кратные отъ вѣса водорода, дѣленнаго на 1, на 0,50 или на 0,25.

Ученіе Проута, выраженное въ этой новой формѣ, вполнѣ удовлетворяло защитниковъ единства матеріи, тѣмъ болѣе, что гипотеза Проута также хорошо примѣнима къ тѣлу, не имѣющему дѣйствительнаго существованія, какъ и къ водороду.

Послѣ появленія въ ученомъ мірѣ мемуара г. Дюма, вопросъ казался разрѣшеннымъ въ пользу гипотезы Проута, когда въ 1860 году г. Стасъ (Stas) издалъ свои изслѣдованія объ азотѣ, хлорѣ, сѣрѣ, каліи, свинцѣ и серебрѣ, изслѣдованія, произведенныя съ необыкновенною точностью и приведшія наблюдателя къ слѣдующему заключенію: „Нѣтъ общаго дѣлителя для чиселъ, выражающихъ вѣсовыя отношенія, по которымъ простыя тѣла вступаютъ между собою въ опредѣленныя соединенія, и законъ Проута на самомъ дѣлѣ не существуетъ.“

Тогда г. Мариньякъ, нисколько не оспаривая значенія новыхъ изслѣдованій Стаса, нашелъ необходимымъ сдѣлать по поводу ихъ слѣдующее многознаменательное замѣчаніе: „Если бы, говоритъ онъ, элементы, вступающіе въ составъ постоянныхъ химическихъ соединеній, не всегда и неизмѣнно показывали отношенія, существующія между вѣсами ихъ атомовъ, то и вѣрнѣйшіе методы химическаго анализа и синтеза съ тою же степенью неточности показывали отношеніе этихъ вѣсовъ.“

Допустить справедливость этого воззрѣнія значитъ совершенно отказаться отъ химической науки и опровергнуть даже основныя начала ея. Дѣйствительно, понятіе объ атомѣ и химическомъ паѣ основывается главнымъ образомъ на законѣ опредѣленныхъ вѣсовыхъ отношеній, понимаемомъ въ строгомъ смыслѣ математическаго закона.

Возраженіе г. Мариньякомъ сдѣлано было не безъ основанія. Постоянство въ составѣ химическихъ соединеній, называемыхъ постоян-

ными, можно считать доказанным, взявъ въ разсужденіе многочисленность произведенныхъ анализовъ, но остается ли вѣсовое отношеніе, по которому данный элементъ входитъ въ составъ одного опредѣленнаго соединенія, вполнѣ постояннымъ, если этотъ же элементъ вступаетъ въ химическое соединеніе съ другими тѣлами? Этотъ вопросъ разрѣшенъ въ наукѣ скорѣе путемъ умозаключеній, чѣмъ строгими доказательствами, основанными на опытѣ. Уже Венцель вывелъ законъ постоянства вѣсовыхъ отношеній, по которымъ элементы вступаютъ въ соединенія между собою, изъ наблюдаемой на опытѣ нейтральности соляныхъ растворовъ, осаждающихъ другъ друга; но это постоянство было имъ выведено только изъ отношенія жидкостей къ реактивнымъ бумажкамъ, что, разумѣется, никакъ нельзя считать строгимъ доказательствомъ.

Г. Стасъ представилъ въ важномъ мемуарѣ, представленномъ имъ отъ 14-го іюля 1865 г. брюссельской академіи наукъ, рядъ опытовъ, при помощи которыхъ легко разрѣшаются, какъ проблема Проута, такъ точно и проблема Мариньяка.

Онъ показалъ, что при осажденіи раствора азотносеребриной соли хлористымъ аммоніемъ, приготовленнымъ при различныхъ температурахъ и подъ различнымъ давленіемъ, вѣсовыя отношенія между количествомъ осаждавшагося серебра и употребленнымъ хлористымъ аммоніемъ остаются постоянными. Температура не оказываетъ, слѣдовательно, никакого вліянія на составъ хлористаго серебра, и составъ хлористаго аммонія нисколько не измѣняется при измѣненіи условій температуры и давленія.

Неизмѣняемость въ составѣ такъ называемыхъ постоянныхъ химическихъ соединеній положительно, слѣдовательно, доказана опытами этого ученаго.

Другимъ рядомъ опытовъ г. Стасъ доказалъ неизмѣняемость вѣсовыхъ отношеній, по которымъ элементы вступаютъ между собою въ химическія соединенія.

Изучая отношенія осеребряныхъ солей, іодной, бромной и хлорной кислоты къ сѣрнистому ангидриту, онъ нашелъ, что соли эти не только превращаются въ іодистое, бромистое и хлористое серебро, и что при этомъ превращеніи не переходитъ въ свободное состояніе даже ни самомалѣйшее количество іода или серебра. Взявъ въ разсужденіе это, весьма важное обстоятельство, нужно согласиться, что вѣсовое отношеніе серебра къ галоиднымъ металлоидамъ совершенно одинаково, какъ въ двойныхъ, такъ и въ тройныхъ соединеніяхъ этого металла, что и требовалось доказать. И дѣйствительно, если въ двухъ тѣлахъ AB и ABC отношеніе $\frac{A}{B}$ не есть то же самое, то ABC можетъ пре-

вратиться въ AB только въ такомъ случаѣ, когда часть A или часть B перейдетъ въ свободное состояніе.

Доказавъ такимъ образомъ неопровержимыми фактами совершенную вѣрность основныхъ законовъ, на которые опирается вся научная химія, г. Стасъ приступилъ къ самому тщательному опредѣленію атомнаго вѣса нѣкоторыхъ элементовъ. Чтобы произвести эти опредѣленія, онъ пользовался методами совершенно новыми и необыкновенно точными. Онъ всегда выводилъ атомный вѣсъ даннаго элемента изъ ряда соединеній, образуемыхъ этимъ элементомъ съ различными другими элементами.

Выводя величины атомныхъ вѣсовъ изъ ряда анализовъ, онъ могъ постоянно контролировать свои выводы, представляя въ то время сильныя, хотя и не непосредственныя доказательства въ пользу неизмѣняемости въ вѣсовыхъ отношеніяхъ элементовъ, вступающихъ въ химическія соединенія.

Объемъ этого руководства не позволяетъ намъ въ подробности познакомиться съ замѣчательнымъ трудомъ г. Стаса; поэтому мы ограничимся сообщеніемъ однихъ только результатовъ:

Допустимъ, что вѣсъ атома кислорода равенъ . . 16
Въ такомъ случаѣ вѣсъ атома серебра равенъ . . 107,93
„ „ „ „ азота „ . . 14,044
„ „ „ „ брома „ . . 79,952
„ „ „ „ хлора „ . . 35,457
„ „ „ „ іода „ . . 126,850
„ „ „ „ литія „ . . 7,022
„ „ „ „ калія „ . . 39,137
„ „ „ „ натрія „ . . 23,043

Эти числа совершенно согласны съ тѣми, которыя выводятся изъ опытовъ, произведенныхъ въ 1843 году Мариньякомъ.

Числа эти отнесены къ кислороду, атомный вѣсъ котораго совершенно произвольно былъ принятъ нами равнымъ 16. Изъ анализовъ г. Стаса однако оказывается, что вѣсъ атома кислорода равенъ не 16-ти, а 15,96, если водородъ = 1. Основываясь на этомъ фактѣ, должно нѣсколько измѣнить вышеприведенныя числа. Сдѣлавъ надлежащее вычисленіе, найдемъ, что

H = 1	Cl = 35,368
O = 15,960	I = 126,533
Ag = 107,660	Li = 7,004
N = 14,009	K = 39,040
Br = 79,750	Na = 22,980

Эти числа рѣшительно опровергаютъ гипотезу Проута.

Опроверженіе гипотезы Проута, впрочемъ, нисколько не заставляетъ философовъ отказаться отъ понятія объ единичности матеріи. Ультиматы, изъ которыхъ атомъ составленъ, могутъ быть невообразимо малы, такъ-что H содержитъ ихъ, положимъ, 1000, O 15960, Ag 107660 и т. д.

Допустивъ это предположеніе, мы будемъ въ состояніи согласовать выводы и опредѣленія атомныхъ вѣсовъ, произведенныхъ г. Стасомъ, съ понятіемъ объ единичности матеріи. Впрочемъ, если бы пришлось совершенно отказаться отъ понятія объ единичности матеріи, то бѣда была бы невелика. Гипотезы важны для естественныхъ наукъ только потому, что служатъ путеводною нитью для изслѣдователя; но факты во всякомъ случаѣ важнѣе теорій. Предъ фактами натуралистъ преклоняется; опровергнуть факты невозможно никакими доводами, и если случится когда-либо, что теоріи возвысятся на степень и пріобрѣтутъ въ наукѣ значеніе и характеръ религіи, то химику останется сдѣлать только одно: онъ въ такомъ случаѣ по необходимости долженъ принять добрый совѣтъ г. С. Клеръ Девиля и превратиться въ атеиста.

КОНЕЦЪ ДОПОЛНЕНІЙ КЪ ПЕРВОМУ ТОМУ.

ХИМІЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМІЯ.

Соединенія изомерныя.

Къ стр. 37. Изомеріи, происходящія отъ различія въ насыщеніи, которыя показаны на таблицѣ, приложенной къ стр. 37 курса органической химіи, далеко не суть единственно возможныя; каждый углеводородъ, какъ предѣльный, такъ и непредѣльный, можетъ имѣть изомеры совершенно одинаковой степени насыщенія, да притомъ въ количествѣ тѣмъ большемъ, чѣмъ болѣе въ немъ заключается углерода. Существованіе этихъ изомеровъ есть непремѣнное слѣдствіе той способности атомовъ углерода, въ силу которой они могутъ группироваться различнымъ образомъ, съ цѣлью вымѣнять между собою опредѣленное число единицъ сродства.

Очевидно, что углеводороды CH^4, C^2H^6 и C^3H^8 не могутъ имѣть изомеровъ, такъ какъ первый изъ нихъ содержитъ одинъ только атомъ углерода, а два послѣдніе содержатъ атомы этого элемента въ количествѣ столь незначительномъ, что различная ихъ группировка становится невозможною. Дѣйствительно, два атома углерода, взаимно вымѣнивающіе по одной единицѣ сродства, могутъ группироваться только такимъ образомъ:

C H

H C

Для трехъ атомовъ углерода мыслима только группировка, представленная въ чертежѣ:

H

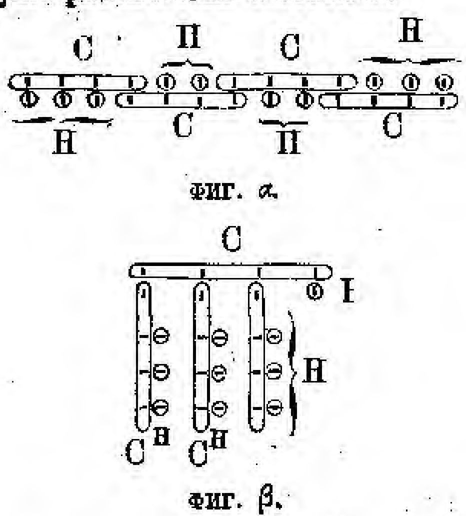
C C

C

H H

изъ котораго видно, что одинъ изъ трехъ атомовъ углерода вымѣниваетъ двѣ единицы сродства, а остальные два только по одной единицѣ.

Но разсматривая углеводородъ C^4H^{10}, мы найдемъ, что онъ можетъ существовать въ двухъ изомерныхъ видахъ. Дѣйствительно, самое главное условіе существованія этого углеводорода заключается въ томъ, чтобы четыре атома углерода, группируясь въ частицу, теряли не болѣе и не менѣе шести единицъ сродства. Но это условіе можетъ быть выполнено двумя различными способами.



Фиг. α.

Фиг. β.

Въ частицѣ, представленной на фиг. α, четыре атома углерода образуютъ цѣпь, въ которой каждый изъ двухъ среднихъ атомовъ теряетъ двѣ единицы сродства, между тѣмъ какъ крайніе вымѣниваютъ не болѣе какъ по одной.

Въ частицѣ, представленной на фиг. β, одинъ атомъ углерода вымѣниваетъ три единицы сродства съ тремя остальными атомами того же элемента, между тѣмъ какъ каждый изъ трехъ этихъ атомовъ теряетъ не болѣе одной единицы сродства. Изъ этого слѣдуетъ возможность существованія двухъ изомерныхъ углеводородовъ, изъ которыхъ одинъ изобразится формулою C^4H^{10}, а другой формулою

$$C\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\\H\end{cases}$$

На основаніи тѣхъ же причинъ должно допустить существованіе трехъ изомеровъ для углеводорода C^5H^{12}, четырехъ изомеровъ для C^6H^{14} и т. д.

Къ стр. 42. **Девятый способъ приготовленія предѣльныхъ углеводородовъ** C^nH^{2n+2}. Г. Шюценбергеръ недавно нашелъ, что углеводородъ C^2H^6 (метилъ, или водородистый этилъ) получается въ

смѣси съ угольнымъ ангидритомъ, если при высокой температурѣ дѣйствовать уксуснымъ ангидритомъ на перекись барія.

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\Bigg) + BaO^2 = Ba''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right\} + 2CO^2 + C^2H^6$$

уксусный ангидритъ. перекись барія. уксусный барій. угольный ангидритъ.

Къ стр. 43. Всѣ члены ряда C^nH^{2n+2}, начиная съ углеводорода C^4H^{10}, которому соотвѣтствуютъ два изомера, имѣютъ свои изомеры, число которыхъ увеличивается на одну единицу для каждаго атома углерода, присоединеннаго къ C^4H^{10}. Углеводородъ C^5H^{12}, напр., имѣетъ три изомера, C^6H^{14} четыре, C^7H^{16} пять и т. д. Всѣ эти изомеры также представляютъ собою соединенія насыщенныя.

Важнѣйшіе предѣльные углеводороды C^nH^{2n+2}.

Болотный газъ CH^4 (водородистый метилъ (Герардъ), форменъ (Бертло), протиленъ (Кагуръ и Пелузъ)).

Газъ этотъ образуется въ болотахъ, въ слѣдствіе гніенія органическихъ веществъ. Если илъ стоячихъ водъ помѣшать палкою, то поднимаются на поверхность воды пузырьки газа, состоящаго изъ смѣси водородистаго метила съ азотомъ и угольнымъ ангидритомъ, иногда и съ сѣрнистымъ водородомъ.

Водородистый метилъ встрѣчается, кромѣ того, въ значительномъ количествѣ въ каменноугольныхъ копяхъ. Такъ какъ онъ легче воздуха, то скопляется въ верхнихъ частяхъ копей и образуетъ съ воздухомъ весьма гремучую смѣсь, которая отъ прикосновенія огня производитъ взрывы. Для избѣжанія несчастныхъ послѣдствій этихъ взрывовъ, Деви предложилъ окружить верхнюю часть фонарей рудокоповъ частой металлической сѣткою. Если погрузить такой фонарь, называемый предохранительною лампою Деви, въ гремучую смѣсь водородистаго метила съ воздухомъ, то взрывъ происходитъ только внутри фонаря, потому что сѣтка, поглощая большое количество тепла, не позволяетъ теплотѣ сообщаться гремучей смѣси, находящейся внѣ фонаря. Отъ вспышки, происходящей внутри фонаря, огонь въ ней тотчасъ потухаетъ, и несчастный рудокопъ окруженъ бы былъ полнымъ мракомъ, если не укрѣпить въ свѣтильнѣ, заблаговременно, нѣсколько платиновыхъ нитей, которыя остаются въ накаленномъ состояніи, пока рудокопъ вращается въ горючей атмосферѣ, и распространяютъ свѣтъ на столько, сколько по крайности нужно, чтобы выбраться изъ опасной среды. Лампы Деви освѣщаютъ вообще слабѣе, чѣмъ обыкновенные

фонари, такъ какъ онѣ окружены сѣтчатою металлическою оболочкою; поэтому, чтобы усилить освѣщеніе, укрѣпляютъ въ нихъ, позади пламени, оловяныые рефлекторы. Въ гремучей смѣси газовъ обыкновенно не заключается ни маслороднаго газа C^2H^4, ни окиси углерода; смѣсь эта, по всей вѣроятности, образовалась вслѣдствіе процесса гніенія, происходившаго подъ водою.

Въ нѣкоторыхъ странахъ изъ почвы отдѣляется водородистый метилъ (болотный газъ) въ значительномъ количествѣ. Такъ называемые священные огни, извѣстные у восточныхъ народовъ съ незапамятныхъ временъ, суть не что иное, какъ выходящій изъ земли и зажженный болотный газъ.

Волканы, извергающіе грязь и илъ, которые встрѣчаются во многихъ мѣстностяхъ, образуются дѣйствіемъ этого газа, пробивающагося чрезъ слои глины, пропитанной соленою водою и смолистыми веществами.

Болотный газъ образуется одновременно съ другими углеводородами, если накаливаютъ органическія вещества, имѣющія даже весьма простое строеніе, до-красна. Г. Бертло получилъ его, пропуская пары муравьиной кислоты CH^2O^2 сквозь фарфоровую трубку, накаленную до-красна.

Г. Дюма описалъ простой способъ полученія этого газа почти въ чистомъ видѣ. Нагрѣваютъ въ небольшой стеклянной ретортѣ смѣсь изъ 2 частей окристаллованной уксуснонатріевой соли, двухъ частей ѣдкаго кали и трехъ частей толченой извести. Ѣдкое кали растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды и прибавляютъ къ раствору извести, такъ чтобы образовался родъ тѣста. Извести прибавляютъ потому, чтобы ослабить дѣйствіе ѣдкой щелочи на стеклянную реторту, которая въ противномъ случаѣ легко разъѣдается. Образованіе болотнаго газа отъ взаимнодѣйствія этихъ матеріаловъ представлено въ равенствѣ:

$$C^2H^3NaO^2 + KHO = CNaKO^3 + CH^4$$

уксуснонатріевая соль.	ѣдкое кали.	углекалиево-натріевая соль.	болотный газъ.

Способъ г. Дюма въ сущности относится къ аналитическимъ; но онъ получилъ характеръ синтеза съ тѣхъ поръ, какъ удалось г. Кольбе получить трихлороуксусную кислоту изъ элементовъ, а г. Мельэенсу добыть уксусную кислоту изъ трихлороуксусной.

Г. Мельэенсъ получилъ болотный газъ, подвергая хлорный углеродъ CCl^4, добытый г. Кольбе синтетически, дѣйствію водороднаго газа въ моментѣ выдѣленія. Водородъ онъ выдѣлялъ изъ воды при помощи амальгамы натрія:

$$CCl^4 + 4\begin{pmatrix} H \\ H \end{pmatrix} = 4\begin{pmatrix} H \\ Cl \end{pmatrix} + CH^4$$

хлорный углеродъ. водородъ. хлористый водородъ. болотный газъ.

Г. Бертло получилъ болотный газъ, пропуская смѣсь сѣрнистаго водорода и паровъ сѣрнистаго углерода сквозь трубку, въ которой заключались мѣдныя стружки, накаленныя до-красна. Мѣдь соединяется съ сѣрою, между тѣмъ какъ углеродъ и водородъ встрѣчаютъ другъ друга въ моментѣ выдѣленія и соединяются между собою химически. Реакція эта, впрочемъ, не такъ проста, какъ кажется съ перваго взгляда; она, дѣйствительно, сопровождается образованіемъ не только болотнаго газа, но еще множества другихъ углеводородовъ.

Если, наконецъ, потребуется получить болотный газъ въ видѣ совершенно чистомъ, то слѣдуетъ разлагать цинкъ-метилъ водою.

$$\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} Zn'' + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = \left.\begin{matrix} Zn'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2CH^4$$

цинкъ-метилъ. вода. гидратъ цинка. болотный газъ.

Болотный газъ безцвѣтенъ, онъ не имѣетъ ни вкуса, ни запаха и совершенно не дѣйствуетъ на лакмусовую бумагу. Въ одномъ объемѣ воды, при 0^0, растворяются 18,36 объема этого газа; сила преломленія его = 1,504, плотность = 0,5576.

Болотный газъ поддерживаетъ дыханіе, но онъ не ядовитъ. Если онъ смѣшанъ съ достаточнымъ количествомъ воздуха, то можно дышать имъ безъ всякаго вреда для здоровья.

Если пропустить этотъ газъ чрезъ трубку, накаленную до-красна, то онъ, удвоиваясь въ объемѣ, превращается въ водородъ, при чемъ происходитъ отложеніе угля. Продолжительное дѣйствіе электрическихъ искръ приводитъ къ такому же разложенію.

$$CH^4 = C + 2\begin{pmatrix} H \\ H \end{pmatrix}$$

болотный газъ. углеродъ. водородъ.

Эта реакція постоянно сопровождается образованіемъ нѣкотораго количества маслянистыхъ веществъ.

Болотный газъ горитъ блѣднымъ желтоватымъ пламенемъ, превращаясь въ водяные пары и угольный ангидритъ. Смѣсь его съ воздухомъ или кислородомъ сильно взрываетъ при зажженіи.

Хлоръ дѣйствуетъ на болотный газъ весьма различно, смотря по условіямъ опыта. Смѣсь, состоящая изъ четырехъ объемовъ хлора

и двухъ объемовъ болотнаго газа, въ темнотѣ остается не измѣненною, но если ее подвергнуть дѣйствію солнечнаго свѣта или электрическихъ искръ, то происходитъ сильный взрывъ, сопровождающійся отложеніемъ угля и образованіемъ хлористоводороднаго газа. При дѣйствіи свѣта реакція эта происходитъ не мгновенно, но только чрезъ нѣкоторое время.

$$\underset{\text{болотный газъ.}}{CH^4} + \underset{\text{хлоръ.}}{2\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{хлористый водородъ.}}{4\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{углеродъ.}}{C}$$

Но если смѣшать одинъ объемъ болотнаго газа съ однимъ объемомъ угольнаго ангидрита и съ избыткомъ хлора, то образуется жидкость, содержащая хлороформъ и хлорный углеродъ.

$$\underset{\text{болотный газъ.}}{CH^4} + \underset{\text{хлоръ.}}{3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{хлористый водородъ.}}{3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{хлороформъ.}}{CHCl^3}$$

$$\underset{\text{болотный газъ.}}{CH^4} + \underset{\text{хлоръ.}}{4\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{хлористый водородъ.}}{4\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{хлорный углеродъ.}}{CCl^4}$$

Если, наконецъ, дѣйствовать хлоромъ на избытокъ болотнаго газа, то образуется хлористый метилъ или изомеръ этого тѣла.

$$\underset{\text{болотный газъ.}}{CH^4} + \underset{\text{хлоръ,}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{хлористый водородъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{хлористый метилъ.}}{CH^3Cl}$$

Дѣйствуя на послѣднее тѣло уксуснымъ серебромъ, г. Бертло замѣнилъ хлоръ, въ немъ заключающійся, оксацетиломъ и получилъ уксусный метилъ, изъ котораго путемъ обмыливанія получается метиловый спиртъ.

$$\underset{\text{хлористый метилъ.}}{CH^3Cl} + \underset{\text{уксусное серебро.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{хлористое серебро.}}{AgCl} + \underset{\text{уксусный метилъ.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{уксусный метилъ.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{уксусный калій.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{метиловый спиртъ.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O}$$

При одновременномъ дѣйствіи влажности, хлора и солнечнаго

свѣта, болотный газъ разлагается, превращаясь въ хлористый водородъ и угольный ангидритъ или окись углерода.

$$\underset{\text{болотный газъ.}}{CH^4} + \underset{\text{вода.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{хлоръ,}}{4\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{хлористый водородъ.}}{8\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{CO^2}$$

Бромъ трудно дѣйствуетъ на болотный газъ.

Хлоръ-окись углерода (фосгенъ) превращаетъ его въ хлористый водородъ и хлористый ацетилъ.

$$\underset{\text{болотный газъ.}}{CH^4} + \underset{\text{хлоръ-окись углерода.}}{CO''Cl^2} = \underset{\text{хлористый водородъ.}}{HCl} + \underset{\text{хлористый ацетилъ.}}{\begin{matrix}C\left\{H^3\right.\\ \overline{O}\\ C\left\{Cl\right.\end{matrix}}$$

Крѣпкая азотная кислота и даже смѣсь ея съ сѣрною кислотою не оказываетъ на болотный газъ никакого дѣйствія. То же относится къ хлористой сѣрѣ, къ пятихлористому фосфору и къ нагрѣтой хлористой сурьмѣ.

Водородистый амилъ C^5H^{12}. Водородистый амилъ образуется при дѣйствіи іодистаго амила на цинкъ и воду, при температурѣ около 142°.

$$\underset{\text{іодистый амилъ.}}{2C^5H^{11}J} + \underset{\text{цинкъ.}}{2Zn} + \underset{\text{вода.}}{2H^2O} = \underset{\text{гидратъ цинка.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{іодистый цинкъ.}}{Zn''J^2} + \underset{\text{водородистый амилъ.}}{2C^5H^{12}}$$

Вмѣсто того, чтобы подвергать іодистый амилъ одновременному дѣйствію воды и цинка, можно непосредственно разлагать цинкъ-амилъ $Zn''(C^5H^{11})^2$ водою:

$$\underset{\text{цинкъ-амилъ.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{вода.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{гидратъ цинка.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{водородистый амилъ.}}{2C^5H^{12}}$$

Водородистый амилъ образуется вмѣстѣ съ амиленомъ при разложеніи амиловаго спирта хлористымъ цинкомъ. Но обезвоживаніе амиловаго спирта собственно должно сопровождаться образованіемъ амилена или высшихъ гомологовъ этого тѣла; поэтому образованіе водородистаго амила, по необходимости, должно сопровождаться отдѣленіемъ углеводородовъ, содержащихъ менѣе водорода, чѣмъ амиленъ (Вюрцъ).

Чтобы получить водородистый амилъ въ чистомъ видѣ, слѣдуетъ собрать отдѣльно продуктъ, перегоняющійся при 30° — 40°; продуктъ

перегонки обрабатываютъ бромомъ, который вступаетъ въ амиленомъ въ химическое соединеніе. Примѣшанный къ этому соединенію, водородистый амилъ отъ него легко отдѣляется, если жидкость эту подвергнуть вторичной перегонкѣ, потому что водородистый амилъ кипитъ при 30°, между тѣмъ какъ бромистый амиленъ кипитъ при 90°

Водородистый амилъ встрѣчается въ американскомъ петролеумѣ.

Водородистый амилъ есть жидкость прозрачная и безцвѣтная, весьма подвижная, имѣющая пріятный, эѳирный запахъ. Плотность ея при 14°,2 = 0,6385; она, слѣдовательно, есть легчайшая изъ всѣхъ извѣстныхъ жидкостей. Водородистый амилъ кипитъ при + 30°, при — 24° еще не переходитъ въ твердое состояніе; плотность пара его = 2,382.

Водородистый амилъ съ водою не смѣшивается, но онъ растворяется во всѣхъ пропорціяхъ въ спиртѣ и эѳирѣ.

Водородистый амилъ горитъ яркимъ пламенемъ, отдѣляющимъ много копоти; пары его сгораютъ безъ остатка и дыма не производятъ.

Крѣпкая сѣрная кислота, дымящаяся азотная кислота или, наконецъ, смѣсь этихъ двухъ кислотъ совершенно не дѣйствуютъ на водородистый амилъ.

Хлоръ дѣйствуетъ на водородистый амилъ, вступая на мѣсто водорода, въ немъ заключающагося. Однохлористое производное его повидимому тождественно хлористому амилу; оно также превращается въ амиловый спиртъ, если его подвергнуть дѣйствію уксуснаго серебра, и обработать продуктъ этой реакціи ѣдкими щелочами.

Дѣйствуя на пары водородистаго амила, хлоръ-окись углерода вступаетъ съ ними въ реакцію обмѣннаго разложенія, образуя хлористый водородъ и хлористый капроилъ.

$$C^5\left\{\begin{matrix}H^3\\H^2\\H^2\\H^2\\H^3\end{matrix}\right. + CO''Cl^2 = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^5\left\{\begin{matrix}H^3\\\overline{H^2}\\\overline{H^2}\\\overline{H^2}\\\overline{H^2}\\(COCl)'\end{matrix}\right.$$

водородистый амилъ. — хлоръ-окись углерода. — хлористый водородъ. — хлористый капроилъ.

Углеводороды, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ фомулѣ C^nH^{2n}.

Къ стр. 43. Теорія предвидитъ для каждаго члена этого ряда два изомерные углеводорода, изъ которыхъ одинъ насыщенъ, а дру-

гой имѣетъ отправленія радикала двухатомнаго. Кромѣ того, каждый изъ этихъ углеводородовъ, какъ насыщенный, такъ и ненасыщенный, можетъ имѣть изомеры съ одинаковою степенью насыщенія; но число возможныхъ изомеровъ въ такомъ случаѣ равно числу возможныхъ изомеровъ того углеводорода ряда C^nH^{2n+2}, который содержитъ одинаковое число атомовъ углерода.

Строеніе извѣстныхъ углеводпровъ этого ряда становится понятнымъ, если допустить, что оно различается отъ углеводородовъ предъидущаго ряда только тѣмъ, что образуетъ цѣпь замкнутую, какъ видно изъ нижеслѣдующихъ формулъ:

C H H C — C^nH^{2n+2}

C H H C — C^nH^{2n}

Можно бы, впрочемъ, также допустить, что цѣпь открыта, и что эти углеводороды не насыщены; въ настоящее время вопросъ этотъ разрѣшить невозможно. Нижеслѣдующая фигура показываетъ строеніе углеводорода этого ряда, выведенное изъ послѣдней гипотезы.

C H H C

Къ стр. 44. Одинъ изъ углеводородовъ этого ряда, именно амиленъ, можетъ быть полученъ при дѣйствіи цинкъ-этила на іодистый амилъ:

$$2\left(\begin{matrix}C^5H^5\\J\end{matrix}\right\}\Bigg) + \begin{matrix}(C^2H^5)^2\\Zn''\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}Zn''\\J^2\end{matrix}\Big\} + 2\,C^5H^{10}$$

іодистый амилъ. цинкъ-этилъ. іодистый цинкъ. амиленъ.

или при дѣйствіи іодистаго этила на іодистый амилъ, въ присутствіи металла натрія:

$$\begin{matrix}C^2H^5\\J\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C^5H^5\\J\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\right\}\Bigg) + C^5H^{10}$$

іодистый тиленъ. іодистый амилъ. натрій. іодистый натрій. амиленъ.

Но амиленъ, добытый такимъ образомъ, не тожественъ обыкновенному амилену, но только изомеренъ ему. Между тѣмъ какъ составъ обыкновеннаго амилена соотвѣтствуетъ формулѣ:

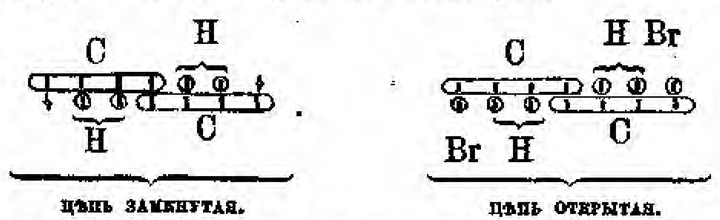
$$\begin{matrix}H^2 & H^2 & H^2 & H^2 & H^2\\ C- & C- & C- & C- & C\end{matrix}$$

амиленъ искуственный кажется долженъ быть выраженъ формулою:

$$\begin{matrix} H^2 & H^2 & H & H^2 & H^3 \\ C- & C- & C- & C- & C \end{matrix}$$

Къ стр. 45. Углеводороды этого ряда имѣютъ отправленія двухатомныхъ радикаловъ, они прямо соединяются съ хлоромъ, бромомъ или іодомъ, образуя соединенія такого состава $C^nH^{2n}Cl^2$, $C^nH^{2n}Br^2$, $C^nH^{2n}J^2$.

Чтобы объяснить эту реакцію, допускаютъ, что углеводородъ, представляющій первоначально замкнутую цѣпь, нѣсколько измѣняется въ своемъ строеніи въ присутствіи солеродныхъ металлоидовъ, т. е. цѣпь замкнутая открывается отъ дѣйствія галоидовъ.



Но если, какъ нѣкоторые допускаютъ, углеводороды этого ряда представляютъ въ своемъ строеніи цѣпь открытую и не насыщенную, то дѣйствіе на нихъ галоидовъ заключается въ простомъ присоединеніи.

Къ стр. 47. 5) Хлорноватистая кислота прямо соединяется съ этими углеводородами, образуя хлоръ-гидратъ соотвѣтствующаго гликоля.

$$C^8H^{16} + \left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} O = C^8H^{16''}\left\{\begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}\right.$$

ОКТИЛЕНЪ. ХЛОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА. ОКТИЛЕНОВЫЙ ХЛОРГИДРИНЪ.

6) Хлористая сѣра SCl^2 также прямо присоединяется къ углеводородами ряда C^nH^{2n}, образуя тѣла, содержащія хлоръ и сѣру.

Важнѣйшіе углеводороды состава C^nH^{2n}.

Къ стр. 47. **Этиленъ, или маслородный газъ** C^2H^4. Этотъ газъ получается вмѣстѣ съ болотнымъ газомъ и другими тѣлами при сухой перегонкѣ органическихъ веществъ. Онъ также образуется при дѣйствіи смѣси сѣрнистаго водорода съ парами сѣрнистаго углерода на накаленную мѣдь.

Синтетически удалось получить это тѣло при дѣйствіи водороднаго газа, въ моментъ его выдѣленія, на ацетиленовую мѣдь. Водо-

родъ, необходимый для этой реакціи, получается при дѣйствіи цинка на аммоніакъ, при 40°.

$$\left.\begin{matrix}(C^2HCu^{2''})' \\ (C^2HCu^{2''})'\end{matrix}\right\}O + 4\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\right) = 2\,C^2H^4 + 4\,Cu + H^2O$$

ацитиленовая мѣдь. водородъ. этиленъ. мѣдь. вода.

Этотъ синтезъ должно считать непосредственнымъ, такъ какъ ацетиленъ можетъ быть добыть непосредственно изъ углерода и водорода при дѣйствіи сильнаго гальваническаго тока.

Самый удобный и легкій способъ полученія этилена заключается въ слабомъ нагрѣваніи смѣси изъ 1 ч. спирта и 5 или 6 ч. крѣпкой сѣрной кислоты или хлористаго цинка. Отдѣляющійся газъ пропускаютъ чрезъ известковое молоко, чтобы освободить его отъ примѣси кислыхъ паровъ, и чрезъ крѣпкую сѣрную кислоту, удерживающую примѣсь паровъ спирта и эѳира. Опытъ производятъ въ пространной ретортѣ, потому что смѣсь при концѣ операціи сильно вспучивается. Разложеніе идетъ гораздо легче и масса не вспучивается, если всыпать въ реторту (до $^1/_4$ ся объема) песку, предварительно промытаго сѣрною кислотою.

Результатъ реакціи представленъ въ равенствѣ:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5 \\ H\end{matrix}\right\}O = C^2H^4 + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O$$

спиртъ. этиленъ. вода.

т. е. сѣрная кислота отнимаетъ у спирта элементы воды. Весьма впрочемъ, вѣроятно, что первоначально образуется соединеніе, содержащее элементы спирта и сѣрной кислоты, которое разлагается при дальнѣйшемъ дѣйствіи жара, образуя этиленъ. Хлористый же цинкъ прямо дѣйствуетъ на спиртъ, какъ средство обезвоживающее.

Въ производствѣ этилена можно, впрочемъ, замѣнить вышеприведенную смѣсь другою смѣсью, состоящею изъ 4 частей толченаго борнаго ангидрита и 1 части спирта; но этотъ способъ менѣе удобенъ.

Маслородный газъ безцвѣтенъ и безвкусенъ; онъ имѣетъ эѳирный запахъ. Плотность его = 0,9784. При одновременномъ дѣйствіи высокаго давленія и холода въ — 110°, производимаго смѣсью эѳира съ твердымъ угольнымъ ангидритомъ, этиленъ переходитъ въ жидкое состояніе; въ твердомъ видѣ получить его до сихъ поръ еще не удалось. Жидкій этиленъ прозраченъ; онъ при —110° еще не кипитъ.

Дышать этиленомъ нельзя; въ водѣ газъ этотъ почти нерастворимъ, въ спиртѣ и эѳирѣ онъ растворяется весьма мало.

Дымящаяся сѣрная кислота понемногу поглощаетъ этотъ газъ; крѣпкая англійская сѣрная кислота также поглощаетъ его при про-

должительномъ взбалтываніи. Въ послѣднемъ случаѣ образуется этилосѣрная кислота, которая отъ перегонки съ водою даетъ спиртъ.

$$1)\quad C^2H^4 + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

этиленъ. сѣрная кислота. этилосѣрная кислота.

$$2)\quad \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$$

этилосѣрная кислота. вода. сѣрная кислота. спиртъ.

На воздухѣ этиленъ горитъ блестящимъ пламенемъ. Смѣсь его съ кислородомъ или съ воздухомъ взрываетъ при дѣйствіи электрической искры, или отъ прикосновенія съ пламенемъ.

Хлористая сѣра SCl^2 прямо соединяется съ этиленомъ, образуя тѣло $C^2H^4SCl^2$.

Этиленъ также соединяется съ водородными кислотами, превращаясь въ галоидангидриты обыкновеннаго спирта.

$$C^2H^4 + \left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\J\end{matrix}\right\}$$

этиленъ. іодистый водородъ. іодистый этилъ.

При дѣйствіи на этиленъ хлорноватистой кислоты образуется хлоргидратъ гликоля.

$$C^2H^{4''} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$$

этиленъ. хлорноватистая кислота. хлоргидратъ гликоля.

Онъ соединяется съ хлоромъ, бромомъ и іодомъ, образуя тѣла $C^2H^4Cl^2$, $C^2H^4Br^2$ и $C^2H^4J^2$. Хлористый этиленъ есть маслообразная летучая жидкость съ весьма пріятнымъ эѳирнымъ запахомъ; онъ извѣстенъ подъ названіемъ жидкости голландцевъ, потому что былъ открытъ четырьмя голландскими химиками.

Амиленъ C^5H^{10}. Лучшій способъ получить амиленъ заключается въ слѣдующемъ: въ стекляномъ баллонѣ оставляютъ въ продолженіе нѣсколькихъ дней смѣсь амиловаго спирта съ кусками хлористаго цинка. Эта соль частью растворяется, и когда жидкость достаточно густа, то подвергаютъ ее перегонкѣ. Полученный продуктъ подвергаютъ дробной перегонкѣ, потому что въ немъ заключаются не только этиленъ и водородистый амилъ, то также длинный рядъ гомологовъ этихъ тѣлъ. Дробною перегонкою не удается, впрочемъ, вполнѣ отдѣ-

лить амиленъ отъ водородистаго амила, такъ какъ точки кипѣнія этихъ тѣлъ весьма близки.

Въ производствѣ амилена можно замѣнить хлористый цинкъ сѣрною кислотою, смѣшанною съ равнымъ объемомъ воды; но этимъ путемъ получаются результаты менѣе удовлетворительные.

Реакція въ томъ и другомъ случаѣ заключается въ обезвоживаніи амиловаго спирта.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^5H^{10}$$

амиловый спиртъ. вода. амиленъ.

Амиленъ также можетъ быть полученъ при дѣйствіи хлористаго амила на расплавленное ѣдкое кали.

$$C^5H^{11}Cl + KHO = KCl + H^2O + C^5H^{10}$$

хлористый амилъ. ѣдкое кали. хлористый калій. вода. амиленъ.

Г. Вюрцу удалось добыть амиленъ синтетически, нагрѣвая смѣсь іодистаго этила и іодистаго амила съ металломъ натріемъ:

$$C^2H^5J + C^3H^5J + Na^2 = 2\,NaJ + C^5H^{10}$$

іодистый этилъ. іодистый амилъ. натрій. іодистый натрій. амиленъ.

Изъ общаго описанія углеводородовъ этого ряда видно было, что искусственный амиленъ имѣетъ строеніе, выраженное въ формулѣ:

$$\begin{matrix}H^2 & H^2 & H & H^2 & H^3\\ C- & C- & C- & C- & C\end{matrix}$$

онъ, слѣдовательно, изомеренъ тому амилену, который получается чрезъ посредство амиловаго спирта и имѣетъ строеніе, показанное въ формулѣ:

$$\begin{matrix}H^2 & H^2 & H^2 & H^2 & H^2\\ C- & C- & C- & C- & C\end{matrix}$$

Амиленъ есть безцвѣтная, удобоподвижная жидкость, отличающаяся особеннымъ довольно непріятнымъ запахомъ. Амиленъ кипитъ при 35° (Франкландъ) или при 39° (Баларъ); онъ горитъ яркимъ, но копотнымъ пламенемъ; плотность паровъ его найдена равною 2,68 (Баларъ), 2,386 (Франкландъ) и 2,43 (Кекуле); теоретическая плотность паровъ его = 2,4265.

Пятихлористая сурьма ~~и~~ сѣрный ангидритъ вполнѣ поглощаютъ пары амилена.

Крѣпкая сѣрная кислота при взбалтываніи также поглощаетъ амиленъ, но изъ этой жидкости углеводородъ снова отдѣляется въ видѣ

маслообразнаго слоя, причемъ частица его удвоивается, т. е. получается не амиленъ, но діамиленъ $C^{10}H^{20}$.

Водородныя кислоты при нагрѣваніи непосредственно соединяются съ амиленомъ, при чемъ образуются не галоидангидриты амиловаго спирта, но тѣла изомерныя имъ.

При дѣйствіи на нихъ влажной окиси серебра, тѣла эти превращаются не въ амиловый спиртъ, но въ изомеръ его, именно спиртъ псевдо-амиловый, смѣшанный съ нѣкоторымъ количествомъ возстановленнаго амилена.

Хлорноватистая кислота прямо соединяется съ амиленомъ, превращая его въ амиленовый хлоргидринъ.

$$C^5H^{10} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = C^5H^{10''}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$$

амиленъ. хлорноватистая кислота. амиленовый хлоргидринъ.

Хлористая сѣра SCl^2 также соединяется съ амиленомъ, образуя тѣло, содержащее сѣру и хлоръ.

$$C^5H^{10} + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}S = C^5H^{10}SCl^2$$

амиленъ. хлористая сѣра. новое тѣло.

При послѣдовательномъ дѣйствіи галоидныхъ металлоидовъ на амиленъ и ѣдкихъ щелочей на продукты этой реакціи получаются тѣла, которыя при дальнѣйшемъ дѣйствіи галоидовъ превращаются въ рядъ соединеній, изъ которыхъ нѣкоторыя образуются изъ амилена, а другія изъ хлористаго, бромистаго или іодистаго амилена путемъ замѣщенія водорода галоиднымъ металлоидомъ.

Изъ этихъ соединеній извѣстны:

Бромистый амиленъ $C^5H^{10}Br^2$, бромоамиленъ C^5H^9Br, бромистый бромоамиленъ $C^5H^9BrBr^2$, двубромоамиленъ $C^5H^8Br^2$.

При нагрѣваніи смѣси спиртнаго раствора ѣдкаго кали съ бромоамиленомъ, въ запаянной трубкѣ, получается валериленъ (Ребу), въ слѣдствіе отдѣленія изъ бромоамилена одной частицы НBr.

$$C^5H^9Br + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Br\\K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^5H^8$$

бромоамиленъ. ѣдкое кали. бромистый калій. вода. валериленъ

При дѣйствіи уксуснаго серебра, бромистый амиленъ вымѣниваетъ Br^2 на $(C^2H^3O^2)^2$, образуя соль уксусной кислоты, которая при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей превращается въ амиловый гликоль (см.

Къ стр. 49. **Углеводороды** C^nH^{2n-2}. Газообразные углеводороды этого ряда образуютъ въ растворахъ азотносеребряной соли или въ аммоніачномъ растворѣ хлористой мѣди взрывчатый осадокъ.

Составъ осадковъ, образующихся изъ ацетилена, выражается формулами $\left.\begin{matrix}C^2HAg^2\\C^2HAg^2\end{matrix}\right\}O$ и $\left.\begin{matrix}C^2HCu^{2\prime\prime}\\C^2HCu^{2\prime\prime}\end{matrix}\right\}O$, показывающими, что осадки эти суть окислы органо-металлическихъ радикаловъ, происходящихъ отъ винила C^2H^3 путемъ замѣщенія двухъ атомовъ водорода Ag^2 или двухатомною $Cu^{2\prime\prime}$. Осадокъ, образующійся при дѣйствіи амилена на хлористую мѣдь, имѣетъ кажется подобный же составъ; осадокъ же, произведенный серебряною солью, имѣетъ составъ C^3H^3Ag и представляетъ собою, слѣдовательно, простое серебряное производное аллилена.

Изъ этихъ осадковъ, въ составъ которыхъ входитъ металлъ, возстановляется газъ, ежели ихъ облить соляною кислотою.

$$1)\ \left.\begin{matrix}C^2HAg^2\\C^2HAg^2\end{matrix}\right\}O + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 4\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + 2C^2H^2$$

окись ацетиловаго серебра. — хлористый водородъ. — вода. — хлористое серебро. — ацетиленъ.

$$2)\ C^3H^3Ag + HCl = AgCl + C^3H^4$$

серебряное производное отъ аллилена. — хлористый водородъ. — хлористое серебро. — аллиленъ.

Окислы ацетиловаго серебра и купрозацетила представляютъ собою настоящія основанія, способныя къ образованію солей.

Къ стр. 55. **Углеводороды** C^nH^{2n-6}. Гг. Фиттихъ и Толленсъ недавно получили гомологи бензина и другихъ углеводородовъ, нагрѣвая смѣсь бромобензина и бромистаго метила, этила или амила съ металломъ натріемъ.

$$C^6H^5Br + CH^3Br + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right) + C^7H^8$$

бромобензинъ. — бромистый метилъ. — натрій. — бромистый натрій. — толуенъ.

Свойства. Бензинъ кипитъ при 82° и при —5° переходитъ въ твердое состояніе; толуэнъ кипитъ при 111° и до сихъ поръ еще не полученъ въ твердомъ видѣ.

Хлоретолуэнъ C^7H^7Cl тожественъ хлористому бензилу (см. спирты). Г. Канницаро показалъ, что оба эти тѣла вымѣниваютъ, подъ вліяніемъ уксуснаго серебра, Cl на $C^2H^3O^2$, образуя продуктъ, который при дѣйствіи ѣдкаго кали превращается въ бензиловый спиртъ.

Въ послѣднее время г. Бейльштейнъ открылъ, впрочемъ, другой видъ хлоротолуэна C^7H^7Cl, нетожественный хлористому бензилу, въ которомъ хлоръ трудно замѣщается. Чтобы объяснить это явленіе.

г. Кекуле принимаетъ толуэнъ за метилобензинъ и допускаетъ, что въ хлористомъ бензилѣ замѣщеніе происходитъ въ группѣ метилъ, между тѣмъ какъ въ хлоротолуэнѣ замѣщенію подвергается группа фенилъ.

Формулы этихъ тѣлъ должны быть, слѣдовательно, такія:

$$C^6H^5, CH^2Cl \quad — \quad C^6H^4Cl, CH^3$$

хлористый бензилъ. — хлоро-толуенъ.

Двухлоротолуэнъ превращается при нагрѣваніи съ окисью ртути въ бензойный алдегидъ:

$$C^7H^6Cl^2 + HgO = C^7H^6O + Hg'' \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$$

двухлоро-толуенъ. окись ртути. бензойный алдегидъ. хлорная ртуть.

Опыты, произведенные мною, показали, что двухлоротолуэнъ не тожественъ тѣлу, совершенно одинаковаго съ нимъ состава, получаемому при дѣйствіи бензойнаго алдегида на пятихлористый фосфоръ. Теорія, впрочемъ, допускаетъ существованіе трехъ видоизмѣненій двухлоротолуэна, составъ которыхъ слѣдующій:

$$C^6H^5CHCl, C^6H^3Cl^2CH^3 \text{ и } C^6H^4ClCH^2Cl.$$

Первая изъ этихъ формулъ принадлежитъ хлоробензилу, а послѣдняя двухлоротолуэну, извѣстному въ настоящее время.

Трихлоротолуэнъ вымѣниваетъ, при дѣйствіи спиртоваго раствора щелочей 2Cl на O и Cl на OH, образуя хлористый калій, бензойную кислоту и воду (Наке).

$$C^7H^5Cl^3 + 3\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \middle\} O\right) = 3\left(\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}\Big) + \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

трихлоро-толуэнъ. ѣдкое кали. хлористый калій. бензойная кислота. вода.

Число возможныхъ видоизмѣненій трихлоротолуэна равно четыремъ:

$$C^6H^5CCl^3, C^6H^4ClCHCl^2, C^6H^3Cl^2CH^2Cl \text{ и } C^6H^2Cl^3CH^3$$

Подъ вліяніемъ азотной кислоты толуэнъ превращается въ нитротолуэнъ.

$$C^7H^8 + NHO^3 = C^7H^7(NO^2) + H^2O$$

толуэнъ. азотная кислота. нитротолуенъ. вода.

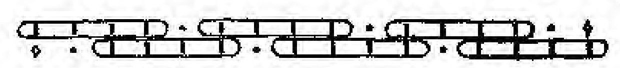
Кромѣ поименованныхъ на стр. 56 углеводородовъ извѣстенъ: амилобензинъ $C^{11}H^{16}$ и соединеніе, открытое г. Каріусъ и выраженное имъ формулою C^5H^4. Г. Каріусъ предложилъ назвать это тѣло пентеномъ.

Строеніе углеводородовъ, составъ которыхъ соотвѣтствуетъ общей формулѣ C^nH^{2n-6}. Опыты гг. Фитциха и Тол-

ленса, произведенные въ послѣднее время, показали, что всѣ извѣстные углеводороды этого ряда непосредственно происходятъ отъ бензина C^6H^6, путемъ замѣщенія водорода, заключающагося въ этомъ тѣлѣ, этиломъ, метиломъ или амиломъ. Толуэнъ напр. есть не что иное, какъ метилированный бензинъ. Смотря, слѣдовательно, потому, какъ дѣйствовать, замѣстить ли въ бензинѣ нѣсколько атомовъ водорода метиломъ, или же произвести замѣщеніе одного только атома водорода спиртовыми радикалами, содержащими болѣе углерода, чѣмъ метилъ, можно получить углеводороды изомерные. Факты, дѣйствительно, показываютъ, что этило-бензинъ C^6H^5,C^2H^5, получаемый при дѣйствіи металла натрія на смѣсь бромобензина и бромистаго этила, въ свойствахъ своихъ различается отъ природнаго ксилена C^8H^{10}, добытый гг. Фиттихъ и Толленсъ, при нагрѣваніи металла натрія со смѣсью бромистаго метила и бромотолуэна.

Изучивъ строеніе бензина, мы, слѣдовательно, получимъ довольно ясное понятіе о строеніи и остальныхъ углеводородовъ ароматическаго ряда.

Г. Кекуле высказываетъ въ теоріи фоноловъ, недавно имъ опубликованной, и о которой мы будемъ говорить впослѣдствіи, слѣдующій взглядъ на строеніе бензина и углеводородовъ ароматическаго ряда. Онъ допускаетъ, что бензинъ представляетъ собою замкнутую цѣпь, состоящую изъ шести атомовъ углерода, изъ которыхъ каждый соединенъ съ однимъ изъ своихъ сосѣдей двумя единицами сродства, а съ другимъ одною единицею сродства. При таковомъ строеніи въ каждомъ атомѣ окажется одна свободная единица сродства; группа C^6, слѣдовательно, шестиатомна, а бензинъ C^6H^6 есть соединеніе, насыщенное (предѣльное). При нѣкоторыхъ обстоятельствахъ цѣпь можетъ открыться, но въ такомъ случаѣ группа C^6 становится осьмиатомною. Цѣпи замкнутая и открытая представлены въ слѣдующихъ чертежахъ:



C^6 шестиатомная (замкнутая цѣпь).



C^6 осьмиатомная (открытая цѣпь).

Г. Кекуле замѣтилъ, что окисляющія вещества, при дѣйствіи на ароматическія соединенія, строеніе которыхъ извѣстно, замѣщаютъ каждую изъ боковыхъ цѣпей группою CO^2H, образуя кислоты, основность которыхъ равна числу боковыхъ цѣпей, заключающихся въ ароматическомъ углеводородѣ. Изъ этого наблюденія г. Кекуле выводитъ

общій способъ опредѣленія строенія этихъ тѣлъ, ежели оно не извѣстно. Куменъ C^9H^{12} напр. превращается путемъ окисленія въ одноосновную бензойную кислоту. Въ немъ заключается, слѣдов., только одна боковая цѣпь, и составъ его долженъ быть, поэтому, выраженъ формулою C^6H^5, C^3H^7. Цименъ $C^{10}H^{14}$ превращается при медленномъ окисленіи въ одноосновную кислоту $C^8H^8O^2$, но при болѣе сильномъ окисленіи получается кислота терефталевая $C^8H^6O^4$, которая двухатомна и двухосновна.

Цименъ содержитъ, слѣдов., точно такъ же, какъ толуэновая кислота, двѣ боковыя цѣпи, и составъ перваго изъ этихъ тѣлъ выражается формулою $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$, составъ же втораго тѣла должно изобразить формулою $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO^2H\end{cases}$. Составъ кислоты терефталевой выражается формулою $C^6H^4\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\end{cases}$.

Г. Кекуле основываетъ взглядъ свой на доводахъ весьма важныхъ, замѣчательнѣйшіе изъ которыхъ мы здѣсь приведемъ. Бензинъ не имѣетъ низшихъ гомологовъ и имѣть ихъ не можетъ, ежели предполагаемое строеніе его дѣйствительно согласно съ истиннымъ. Бензинъ потому не можетъ имѣть низшихъ гомологовъ, что, ежели отнять у него атомъ углерода, то получится группа C^5, атомность которой равна была бы атомности группы C^6. Изъ группы C^5 могли бы, слѣдов., образоваться углеводороды C^5H^6 или C^5H^8, смотря по тому, замкнута ли цѣпь или нѣтъ, которые никакъ не гомологичны бензину. Далѣе г. Кекуле замѣчаетъ, что почти всѣ ароматическія соединенія, даже самыя сложныя изъ нихъ, могутъ быть превращены въ бензинъ, обстоятельство, которое въ связи съ синтезами гг. Фиттихъ и Толленса, заставляетъ смотрѣть на бензинъ, какъ на постоянную группу, заключающуюся во всѣхъ соединеніяхъ ароматическаго ряда. Но ежели допустить, что заключающаяся во всѣхъ этихъ соединеніяхъ группа атомовъ, изъ которыхъ состоитъ бензинъ, остается, такъ сказать неприкосновенною, то должно согласиться, что атомы углерода въ немъ сгруппированы иначе, чѣмъ въ частицахъ метила, этила или амила, которыя присоединяются къ этой постоянной группѣ атомовъ, чтобы образовать болѣе сложныя соединенія.

Въ заключеніе скажемъ, что гипотеза г. Кекуле удовлетворительно объясняетъ случаи весьма важныхъ изомерій, о которыхъ до сихъ поръ невозможно было дать себѣ какой-либо отчетъ.

Извѣстенъ, однако, одинъ фактъ, который гипотезою г. Кекуле остается совершенно необъясненнымъ: бензинъ можетъ соединяться

съ 6 атомами хлора или брома и образовать тѣла: $C^6H^6Cl^6$ и $C^6H^6Br^6$. Основываясь на этомъ фактѣ, должно допустить, что шестиатомная група C^6 превращается подъ вліяніемъ хлора или брома въ двѣнадцатиатомную групу C^6, въ которой атомы размѣщены такъ же, какъ въ углеводородахъ ряда C^nH^{2n}. Проще, однако, допустить, что бензинъ есть шестиатомный радикалъ, въ которомъ заключается двѣнадцатиатомная група C^6, на половину насыщенная.

Существованіе пентена C^5H^4, впрочемъ, еще не вполнѣ доказанное, есть другой фактъ, необъяснимый гипотезою г. Кекуле.

Чтобъ устранить эти затрудненія, г. Вюрцъ предложилъ принять пентенъ, вмѣсто бензина, за постоянную групу, заключающуюся въ ароматическихъ соединеніяхъ. Въ такомъ случаѣ должно смотрѣть на бензинъ какъ на метилированный пентенъ C^5H^3, CH^3 и т. д. При помощи этой гипотезы возможно отдать себѣ отчетъ объ извѣстномъ фактѣ, что замѣщеніе водорода групою NO^2 въ ароматическомъ рядѣ никогда не простирается далѣе, какъ на 3 атома. Замѣщеніе происходитъ всегда въ групѣ CH^3, въ которой заключаются только три атома водорода. Гипотеза эта, видоизмѣненная согласно предложенію г. Вюрца, къ сожалѣнію не поясняетъ процесса окиоленія ароматическихъ веществъ и не даетъ отчета объ особенностяхъ въ свойствахъ бензина, рѣзко отличающихъ это тѣло отъ всѣхъ высшихъ гомологовъ его.

Быть можетъ, существуютъ два параллельные ряда соединеній, въ одномъ изъ которыхъ постоянную величину составляетъ пентенъ C^5H^4, а въ другомъ бензинъ C^6H^6. Но въ такомъ случаѣ никакъ нельзя признать бензинъ за метилированный пентенъ, и приходится отождить открытіе способа добыванія этого тѣла, изомернаго бензину.

Но какъ бы то ни было, въ настоящее время невозможно безусловно принять гипотезу г. Кекуле, потому что требуется, прежде всего, подтвердить справедливость ея новыми доказательствами.

Въ настоящемъ своемъ видѣ она, впрочемъ, весьма удовлетворительно истолковываетъ множество фактовъ, которые безъ нея оставались бы совершенно необъясненными; поэтому нельзя не признать ее въ настоящее время, какъ одно изъ лучшихъ средствъ, способствующихъ ясному пониманію фактовъ и представить будущему совершенное подтвержденіе или же полное опроверженіе ея.

Къ стр. 57. **Углеводороды** C^nH^{2n-12}. Нафталинъ есть твердый углеводородъ, который получается, какъ побочный продуктъ при фабрикаціи свѣтильнаго газа. Нафталинъ совершенно безцвѣтенъ, онъ имѣетъ смолистый запахъ и острый ароматическій вкусъ; плотность его при $18^0 = 1,153$. Путемъ перегонки или растворенія въ спиртѣ

нафталинъ получается окристаллованнымъ въ тонкихъ ромбическихъ табличкахъ. Изъ эѳирнаго раствора, влитаго въ склянку, неплотно закупоренную бумажною пробкою, получаются крупные и весьма красивые кристаллы нафталина. Нафталинъ плавится при 79°, кипитъ при 218°.

Углеводородистые радикалы.

Къ стр. 60. **Углеводородистые радикалы съ четною атомностью.** Эти радикалы по составу ничѣмъ не отличаются отъ ненасыщенныхъ углеводородовъ, существованіе которыхъ допущено нами съ точки зрѣнія химической теоріи. Но тожественны ли они этимъ углеводородамъ, или, нѣтъ, или говоря другими словами, существуютъ ли они въ свободномъ состояніи со свойствами радикаловъ, т. е. частицъ ненасыщенныхъ, и не превращаются ли они, переходя въ свободное состояніе въ предѣльныя частицы, выходя изъ состоянія предѣльности только отъ прикосновенія съ нѣкоторыми реактивами? На эти вопросы въ настоящее время нельзя дать удовлетворительнаго отвѣта.

Возможность существованія ненасыщенныхъ или неполныхъ частицъ не подлежитъ никакому сомнѣнію; къ числу подобныхъ частицъ принадлежатъ нѣкоторыя хорошо извѣстныя соединенія, напр. трехлористый фосфоръ, аммоніакъ, окись углерода и т. д. Но мы не знаемъ, существуютъ ли ненасыщенныя частицы, состоящія только изъ углерода и водорода.

Допустивъ даже, что радикалы съ четною атомностью не существуютъ въ свободномъ состояніи, нельзя однако не сознаться, что соединенія ихъ легко образуются изъ углеводородовъ, которые, на основаніи этой гипотезы, суть изомеры этихъ радикаловъ.

СПИРТЫ.

Къ стр. 60. Спирты происходятъ отъ углеводородовъ путемъ замѣщенія водорода гидроксиломъ.

$$C^2\left\{\begin{array}{l}H^3\\ \hline H^3\end{array}\right. \qquad\qquad C^2\left\{\begin{array}{l}OH\\ H^2\\ \hline H^3\end{array}\right.$$

водородистый этилъ. — обыкновенный спиртъ.

Водородъ гидроксила соединенъ съ углеродомъ не прямо, но чрезъ

посредство кислорода, т. е. кислородъ принимаетъ на себя отправленія посредника, связывающаго одинъ атомъ водорода съ группою C^2H^5. Обыкновенный спиртъ есть, слѣдовательно, гидратъ этого сложнаго радикала.

$$C^2H^5 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

этилъ. гидратъ этила (спиртъ)

Очевидно, что обѣ формулы обыкновеннаго спирта, т. е. $C^2 \left\{\begin{matrix} OH \\ H^2 \\ H^3 \end{matrix}\right.$ и $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$, выражаютъ одинъ и тотъ же фактъ, и что можно по произволу прибѣгать къ той или къ другой, смотря потому, какое изъ свойствъ спирта мы желаемъ вполнѣ выказать.

Существуютъ спирты, которые образуются путемъ замѣщенія одного атома водорода одною частицею гидроксила, такіе спирты называются одноатомными. Но есть спирты, для образованія которыхъ необходимо замѣстить два, три... атомовъ H двумя, тремя... частицами гидроксила; такіе спирты называются двухъ и трехатомными. Есть спирты съ атомностью, равною 6.

Одноатомные спирты.

Одноатомные спирты подраздѣляются на спирты первичные, вторичные, третичные и т. д.; различіе этихъ спиртовъ другъ отъ друга происходитъ отъ различнаго способа соединенія атомовъ углерода между собою.

Ежели атомы углерода связаны между собою такъ, что центральные атомы вымѣниваютъ двѣ единицы сродства, между тѣмъ какъ атомы оконечные вымѣниваютъ съ сосѣдними атомами только одну единицу сродства, то образуется спиртъ первичный. Спирты: этиловый, пропиловый и т. д. принадлежатъ, слѣдовательно, къ первичнымъ.

C H O

H C H

$$= \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

этиловый спиртъ.

C H C H

H C H O

$$= \begin{matrix} C^3H^7 \\ H \end{matrix}\Big\}O$$

пропиловый спиртъ.

Если замѣстить въ первичномъ спиртѣ одинъ атомъ водорода радикаломъ метила CH^3, то получится спиртъ вторичный; замѣщая въ немъ два атома водорода двумя частицами CH^3, получимъ спиртъ третичный и т. д.

Изопропиловый спиртъ, напр.

C C H

H H O H

$$= \begin{matrix} C^2H^4(CH^3) \\ H \end{matrix}\Big|O$$

есть спиртъ вторичный, а триметилированный метиловый спиртъ

C H

O

C H C H C H

$$= C\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \\ OH \end{cases}$$

есть спиртъ третичный.

Въ настоящее время извѣстны только первичные, вторичные и третичные спирты; важнѣйшіе изъ нихъ суть спирты первичные, которые, впрочемъ, также изслѣдованы полнѣе остальныхъ.

Къ стр. 65. **Дѣйствіе металлоидовъ.** Примѣръ.

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\Big\}O + 4\begin{pmatrix} Cl \\ Cl \end{pmatrix} = 5\begin{pmatrix} H \\ Cl \end{pmatrix} + C^2HCl^3O.$$

спиртъ. хлоръ. хлористый водородъ. хлоралъ.

Къ стр. 66. Эѳирами называютъ такія тѣла, которыя образуются изъ спиртовъ путемъ замѣщенія атома типическаго водорода, въ нихъ заключающагося, кислотнымъ или спиртовымъ радикаломъ. Тѣла, образующіяся путемъ замѣщенія гидроксила галоидомъ, называются простыми эѳирами, или галоидангидритами спиртовъ.

Свойства обыкновенныхъ и смѣшанныхъ эѳировъ.

Къ стр. 71. α) Обѣ углеродистыя группы, заключающіяся въ этихъ эѳирахъ, такъ прочно связываются между собою кислородомъ, что хлористыя соединенія фосфора только съ большимъ трудомъ отнимаютъ у нихъ этотъ кислородъ, производя въ такомъ случаѣ раздвоеніе частицы. Трехлористый фосфоръ дѣйствуетъ на обыкновенный эѳиръ только при высокой температурѣ, да притомъ только въ запаянныхъ трубкахъ; при этомъ образуются фосфористый ангидритъ и хлористый этилъ.

$$3\left(\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O\right) + 2\,PCl^3 = P^2O^3 + 6\left(\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)$$

эѳиръ. — трехлористый фосфоръ. — фосфористый ангидритъ. — хлористый этилъ.

β) Съ кислотами и ангидритами кислотъ эѳиры вступаютъ, при высокой температурѣ, въ реакцію обмѣннаго разложенія, образуя двѣ частицы одного и того же сложнаго эѳира или два различные сложные эѳира:

$$\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O$$

окись этила и метила — уксусный ангидритъ. — уксуснометиловый эѳиръ. — уксусноэтиловый эѳиръ.

δ) Этиловый эѳиръ и гомологи его даютъ при дѣйствіи хлора продукты металептическаго замѣщенія.

Дѣйствуя хлоромъ, г. Малагути добылъ четыреххлористое производное этиловаго эѳира, ошибочно названное имъ двухлористымъ $C^4H^6Cl^4O$; а г. Либену удалось получить двухлористое производное эѳира, названное имъ однохлористымъ $\begin{matrix}C^2H^4Cl\\C^2H^4Cl\end{matrix}\Big\}O$. Послѣднее изъ этихъ тѣлъ при дѣйствіи на него цинкъ-этила или цинкъ-метила, при обыкновенной температурѣ, вымѣниваетъ Cl на этилъ или метилъ, образуя соединенія слѣдующаго состава: $\begin{matrix}C^2H^4(C^2H^5)\\C^2H^4Cl\end{matrix}\Big\}O$ и $\begin{matrix}C^2H^4(CH^3)\\C^2H^4Cl\end{matrix}\Big\}O$. При нагрѣваніи этихъ веществъ въ запаянныхъ трубкахъ съ новымъ количествомъ цинкъ-метила или цинкъ-этила, они вымѣниваютъ послѣдній атомъ хлора на этилъ или метилъ, превращаясь въ эѳиръ діэтиловый $\begin{matrix}C^2H^4(C^2H^5)\\C^2H^4(C^2H^5)\end{matrix}\Big\}O$ или эѳиръ диметиловый $\begin{matrix}C^2H^4(CH^3)\\C^2H^4(CH^3)\end{matrix}\Big\}O$

Обрабатывая двухлористое производное эѳира этиловымъ или ме-

тиловымъ натріемъ, г. Либену удалось произвести въ нихъ замѣщеніе хлора оксэтиломъ или оксметиломъ. Г. Либенъ получилъ:

Хлороксиэтиловый эѳиръ $\left.\begin{matrix} C^2H^4(C^2H^5O) \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O$

Діоксиэтиловый эѳиръ $\left.\begin{matrix} C^2H^4(C^2H^5O) \\ C^2H^4(C^2H^5O) \end{matrix}\right\} O$

Хлороксиметиловый эѳиръ $\left.\begin{matrix} C^2H^4(CH^3O) \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O$

Діоксиметиловый эѳиръ еще не добытъ.

Вышеприведенныя формулы, данныя г. Либеномъ этимъ тѣламъ, считаются этимъ химикомъ только предварительными. Онъ ихъ въ настоящее время употребляетъ, надѣясь отыскать истинное строеніе этихъ тѣлъ въ послѣдующихъ, болѣе полныхъ работахъ. Неизданные и пока еще неполные опыты, столь любезно сообщенные мнѣ этимъ ученымъ, имѣютъ цѣлью доказать, что замѣщенія въ эѳирѣ H^2 двумя атомами хлора происходятъ насчетъ одной только частицы этила. Если это предположеніе окажется вѣрнымъ, то вышеприведенныя соединенія должны быть выражены въ слѣдующихъ формулахъ:

$\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$

одпохлористое производное эѳира.

$\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl(C^2H^5) \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$

хлороэтиловый эѳиръ.

$\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl(CH^3) \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$

хролометиловый эѳиръ.

$\left.\begin{matrix} C^2H^3(C^2H^5)^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$

діэтиловый эѳиръ.

$\left.\begin{matrix} C^2H^3(CH^3)^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$

диметиловый эѳиръ.

$\left.\begin{matrix} C^2H^3Cl(C^2H^5O) \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O$

хлороксиэтиловый эѳиръ.

$$\left.\begin{array}{r} C^2H^3(C^2H^5O)^2 \\ C^2H^5 \end{array}\right\} O$$

діоксиэтиловый эѳиръ.

$$\left.\begin{array}{r} C^2H^3Cl(CH^3O) \\ C^2H^5 \end{array}\right\} O$$

хлороксиметиловый эѳиръ.

Описаніе важнѣйшихъ одноатомныхъ первичныхъ спиртовъ.

Къ стр. 94. **Метиловый спиртъ** $C\left\{\begin{array}{l} H^3 \\ OH \end{array}\right.$. *Добываніе.* Метиловый или древесный спиртъ встрѣчается въ продуктахъ сухой перегонки древесины, вмѣстѣ съ уксусною кислотою, водою и множествомъ другихъ веществъ.

Чтобы извлечь его изъ этой смѣси, подвергаютъ ее перегонкѣ; останавливаютъ эту операцію когда перешла десятая часть жидкости и подвергаютъ продуктъ очищенію, перегоняя его надъ негашеною известью.

Жидкость, добытую этимъ путемъ, смѣшиваютъ съ хлористымъ кальціемъ и перегоняютъ въ водяной ваннѣ. Тогда нечистоты перегоняются, между тѣмъ какъ древесный спиртъ, вступивъ въ соединеніе съ хлористымъ кальціемъ, остается въ ретортѣ. Если остатокъ смѣшать съ водою и нагрѣть, то соединеніе это снова разлагается, и перегоняется древесный спиртъ. Древесный спиртъ отдѣляютъ отъ примѣси воды, подвергая его вторичной перегонкѣ надъ негашеною известью.

Метиловый спиртъ, подверженный полному ряду этихъ операцій все-таки еще не совершенно чистъ. Чтобы его совершенно очистить, слѣдуетъ перегонять его со смѣсью сѣрной кислоты съ кислотою щавелевою; тогда онъ превратится въ твердый щавелевый метилъ, легко получаемый въ чистомъ видѣ путемъ кристаллизаціи. Окристаллованный продуктъ обрабатываютъ, въ заключеніе, растворомъ ѣдкой щелочи и подвергаютъ его въ третій разъ перегонкѣ надъ негашеною известью, чтобы окончательно освободить его отъ примѣси воды.

Свойства. Метиловый спиртъ есть жидкость безцвѣтная, не дѣйствующая на реактивныя бумажки; плотность его при $0^{\circ} = 0{,}8142$. Метиловый спиртъ мѣшается съ водою во всѣхъ пропорціяхъ, не производя мутной жидкости; онъ не образуетъ съ азотнортутною солью

закиси чернаго осадка, кипитъ при 66°,5, горитъ неяркимъ, синеватымъ пламенемъ и имѣетъ пригорѣлый запахъ.

Древесный спиртъ легко мѣшается со спиртомъ, эѳиромъ, эѳирными и жирными маслами. Онъ нѣсколько растворяетъ въ себѣ фосфоръ и сѣру, легко соединяется съ баритомъ, растворяя его, и растворяетъ ѣдкое кали, образуя жидкость, которая легко бурѣетъ и измѣняется отъ прикосновенія съ воздухомъ.

Если, удерживая свободный доступъ воздуха, по каплѣ приводить древесный спиртъ въ прикосновеніе съ платиновою чернью, то онъ легко окисляется, превращаясь въ муравьиную кислоту.

$$C\left\{\begin{matrix}H^3\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = C\left\{\begin{matrix}H\\O\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

метиловый спиртъ. кислородъ. муравьиная кислота. вода.

Но какимъ бы окисляющимъ веществомъ мы не дѣйствовали, никогда не удастся получить муравьиный алдегидъ $C\left\{\begin{matrix}H\\O\\H\end{matrix}\right.$, потому что это тѣло слишкомъ непостоянно.

Если дѣйствовать парами метиловаго спирта на накаленную натристую известь, то отдѣляется водородный газъ, и образуется муравьинонатріевая соль. Такъ какъ соли муравьиной кислоты въ присутствіи избытка ѣдкихъ щелочей легко превращаются въ соли щавелевой кислоты, то въ концѣ этой реакціи почти всегда получается щавеленый натрій.

$$C\left\{\begin{matrix}O^3\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O = C\left\{\begin{matrix}H\\O\\ONa\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

метиловый спиртъ. ѣдкій натрій. муравьиный натрій. водородъ.

Хлоръ, дѣйствуя на метиловый спиртъ, образуетъ продукты недостаточно изслѣдованные. Хлорная известь превращаетъ его въ хлороформъ. Бромъ и іодъ, дѣйствуя на растворы ѣдкаго кали въ древесномъ спиртѣ, образуютъ бромоформъ или іодоформъ. При нагрѣваніи, наконецъ, съ хлористымъ аммоніемъ, метиловый спиртъ превращается въ хлористыя соединенія метилъ-аммонія, диметилъ-аммонія и триметилъ-аммонія.

Смѣсь сѣрной кислоты съ древеснымъ спиртомъ нагрѣвается сама собою, образуя сѣрнометиловую кислоту, которая при выпариваніи жидкости получается въ кристаллахъ.

$$\left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO^{2\prime\prime}\\CH^3\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

СѢРНАЯ КИСЛОТА. ДРЕВЕСНЫЙ СПИРТЪ. СѢРНОМЕТИЛОВАЯ КИСЛОТА. ВОДА.

Если смѣсь сѣрной кислоты съ древеснымъ спиртомъ нагрѣть, то получится газообразный продуктъ, состоящій изъ окиси метила $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}O$, получить метиленъ CH^2, однако никакъ не удается, вѣроятно, потому, что это тѣло въ свободномъ состояніи слишкомъ непостоянно.

Водородныя кислоты легко превращаютъ древесный спиртъ въ галоидангидриты его. Хлористый метилъ газообразенъ и при — 18° еще не переходитъ въ жидкое состояніе. Одинъ объемъ воды при 16° растворяетъ 2,8 объема этого газа; плотность его = 1,736. Іодистый метилъ есть жидкость, кипящая при 42°,2 подъ давленіемъ 0,752.

Хлорокись углерода энергически дѣйствуетъ на древесный спиртъ, превращая его въ хлорокарбонатъ метила.

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O + CO''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + CO''\left\{\begin{matrix}OCH^3\\Cl\end{matrix}\right.$$

Натрій растворяется въ метиловомъ спиртѣ съ выдѣленіемъ водороднаго газа; при этомъ образуется натріумъ-метилъ (натріевый метилатъ).

$$2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\Na\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

ДРЕВЕСНЫЙ СПИРТЪ. НАТРІЙ. НАТРІУМЪ-МЕТИЛЪ. ВОДОРОДЪ.

На практикѣ, впрочемъ, далеко не удается растворить въ древесномъ спиртѣ теоретическое количество натрія, требуемое этимъ рестворомъ. Когда образовалось небольшое количество натріумъ-метила, то масса становится тѣстообразною и неспособна растворять остальное количество натрія. Можно искуственно поддерживать процессъ растворенія, подвергая жидкость нагрѣванію; но въ такомъ случаѣ натріумъ-метилъ частью разлагается и бурѣетъ.

Хлороформъ, бромоформъ и іодоформъ.

Хлороформъ. $CHCl^3$. По составу своему и способу образованія хлороформъ можетъ быть принятъ за трехлористое производное болотнаго газа или за двухлористое соединеніе двухлорометила. Но эти способы добыванія хлороформа имѣютъ только теоретическій интересъ,

они слишкомъ дороги и неудобоисполнимы, поэтому никогда въ практикѣ не употребляются.

Но хлороформъ также образуется при многихъ другихъ реакціяхъ, по большей части весьма сложныхъ съ точки зрѣнія теоретической, но удобныхъ въ отношеніи практическомъ. Мы опишемъ способъ приготовленія хлороформа, предложенный г. Soubeyran.

Распускаютъ 10 килогр. бѣлильной извести и 3 килогр. гашеной извести въ 60 килогр. воды; молочную жидкость вливаютъ въ реторту на столько обширную, что наполняется этою жидкостью только на одну треть емкости; потомъ приливаютъ 2 килогр. спирта 85 градуснаго и быстро нагрѣваютъ. При 80° наступаетъ реакція, которая чрезъ нѣкоторое время усиливается до того, что необходимо потушить огонь, потому что въ противномъ случаѣ масса сильно вспучивается и переливается чрезъ горло реторты. Съ наступленіемъ реакціи начинается и перегонка хлороформа, которую въ рѣдкихъ случаяхъ приходится поддерживать слабымъ нагрѣваніемъ. Въ заключеніе этой операціи собираютъ около трехъ литровъ жидкости, раздѣленной на два слоя, одинъ изъ которыхъ состоитъ изъ воды, а другой, болѣе тяжелый, изъ хлороформа, содержащаго примѣсь спирта и свободнаго хлора.

Нижній слой отдѣляютъ отъ верхняго, обмываютъ его сначала водою, чтобы удалить примѣсь спирта, а потомъ растворомъ углекаліевой соли, чтобы удалить свободный хлоръ; въ заключеніе просушиваютъ его подъ хлористымъ кальціемъ и перегоняютъ.

Работая по этому способу, удается получить тѣмъ болѣе хлороформа, чѣмъ быстрѣе возвышаютъ температуру до 80°. Поэтому считаютъ болѣе удобнымъ распускать бѣлильную известь въ водѣ, предварительно нагрѣтой.

Въ производствѣ хлороформа можно замѣнить обыкновенный спиртъ спиртомъ древеснымъ или ацетономъ; но въ такомъ случаѣ получится хлороформъ нечистый, но постоянно содержащій охлоренное маслообразное вещество, отъ котораго слѣдуетъ его освободить перегонкою надъ сѣрною кислотою.

Свойства. Хлороформъ есть жидкость безцвѣтная, совершенно прозрачная; вкусъ его жгучій, прохладительный и весьма сладкій. Плотность = 1,491 при 17°. Запахъ хлороформа эѳирный и весьма пріятный. Эта жидкость кипитъ, по Реньо, при 61°; подъ давленіемъ 0,772, по наблюденіямъ Пьерра она кипитъ при 63°5. Плотность паровъ хлороформа найдена равною 4,199 — 4,230.

Хлороформъ трудно воспламеняется; впрочемъ, свѣтильня, пропитанная имъ, горитъ зеленымъ пламенемъ. Если на пламя хлороформа опрокинуть стеклянный стаканъ, снаружи увлажнённый водою, то въ

немъ сгущаются пары хлористоводородной кислоты, легко узнаваемой по бѣлой мути, происходящей при дѣйствіи на нее раствора азотносеребряной соли. Эта послѣдняя реакція въ связи съ зеленымъ цвѣтомъ пламени характерна для всѣхъ органическихъ веществъ, содержащихъ хлоръ, бромъ или іодъ.

Пламя соединеній, содержащихъ бромъ и іодъ, имѣетъ, впрочемъ, синеватый оттѣнокъ.

Хлороформъ весьма мало растворимъ въ водѣ, придавая ей весьма пріятный сладкій вкусъ. Онъ хорошо растворяется въ спиртѣ и эѳирѣ, но въ крѣпкой сѣрной кислотѣ вовсе не растворяется.

Чистый хлороформъ, влитый въ воду, долженъ опуститься на дно сосуда, не производя въ ней мути; отъ примѣси спирта въ водѣ появляется муть молочнаго цвѣта. Примѣсь спирта въ хлороформѣ можетъ быть узнана еще и другимъ болѣе точнымъ способомъ, который основывается на томъ, что хлороформъ отъ смѣси двухромистаго калія и сѣрной кислоты не окрашивается въ зеленый цвѣтъ, между тѣмъ какъ отъ примѣси въ немъ спирта этотъ цвѣтъ тотчасъ обнаруживается.

Хлороформъ растворяетъ почти всѣ органическія вещества, содержащія много углерода. Онъ растворяетъ каучукъ, который, при выпариваніи раствора, снова выдѣляется въ неизмѣненномъ видѣ.

При перегонкѣ въ струѣ хлора, хлороформъ превращается въ хлористоводородную кислоту и въ хлорный углеродъ; при нагрѣваніи со спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали, хлороформъ превращается въ смѣсь муравьинаго калія и хлористаго калія:

$$\underset{\text{хлороформъ.}}{CHCl^3} + \underset{\text{ѣдкое кали.}}{4\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{хлористый калій.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{муравьиный калій.}}{\left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{вода.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Пары хлороформа, смѣшанные съ воздухомъ, производятъ при вдыханіи полную анестезію, предшествуемую непродолжительнымъ возбужденіемъ. На этомъ свойствѣ основывается употребленіе хлороформа въ хирургіи.

Бромоформъ $CHBr^3$. *Добываніе.* Это тѣло получается при одновременномъ дѣйствіи ѣдкаго кали и брома на древесный спиртъ, обыкновенный спиртъ или ацетонъ; его также добываютъ, подвергая лимонную и яблочную кислоты дѣйствію брома, въ присутствіи воды или дѣйствуя ѣдкими щелочами на бромалъ C^2HBr^3O.

Первый изъ этихъ опытовъ есть простѣйшій. Растворяютъ одну часть ѣдкаго кали въ одной части древеснаго спирта и прибавляютъ къ этому раствору столько брома, чтобы жидкость слегка окрасилась.

Тогда осаждается на дно сосуда слой бромоформа. Бромоформъ обмываютъ, сушатъ надъ хлористымъ кальціемъ и перегоняютъ.

Свойства. Бромоформъ есть жидкость прозрачная, съ пріятнымъ запахомъ и сладкимъ вкусомъ. Плотность его = 1,13. Точка кипѣнія его не опредѣлена съ точностью; извѣстно однако, что бромоформъ менѣе летучъ, чѣмъ хлороформъ. Бромоформъ весьма мало растворяется въ водѣ, придавая, впрочемъ, этой жидкости пріятный запахъ и сладкій вкусъ. Въ спиртѣ, эѳирѣ и эѳирныхъ маслахъ онъ растворяется весьма легко.

Онъ показываетъ къ реактивамъ такое же отношеніе, какъ хлороформъ; но подъ вліяніемъ ѣдкихъ щелочей онъ распадается легче хлороформа, образуя бромистый металлъ и соль муравьиной кислоты.

Іодоформъ CHJ^3. *Добываніе.* Для производства этого тѣла, г. Фильголь (Filhol) рекомендуетъ слѣдующій способъ:

Растворяютъ двѣ частицы окристаллованной угленатріевой соли въ 10 ч. воды и приливаютъ къ раствору 10 ч. спирта. Потомъ нагрѣваютъ жидкость до 60° или 80° и присыпаютъ къ ней небольшими порціями 1 ч. іода; подъ конецъ операціи юдоформъ отлагается на дно горячей жидкости. Жидкость фильтруютъ, чтобы отдѣлить осадокъ и всыпаютъ въ молочный разсолъ, постоянно нагрѣваемый до 60 или 80°, новую порцію угленатріевой соли и спирта.

Тогда сквозь жидкость быстро пропускаютъ струю хлора; іодъ, переходя въ свободное состояніе, постоянно будетъ находиться въ избыткѣ относительно спирта, и іодоформъ образуется въ изобиліи. Когда отложилось этого продукта въ достаточномъ количествѣ, то прерываютъ дѣйствіе хлора и фильтруютъ. Можно, ежели угодно, обрабатывать маточный разсолъ и въ третій разъ угленатріевою солью и спиртомъ, чтобы получить нѣкоторое количество іодоформа.

Свойства. Іодоформъ кристаллизуется въ видѣ блестящихъ чешуекъ, желтаго цвѣта, весьма мягкихъ и жирныхъ на ощупь. Запахомъ своимъ онъ напоминаетъ шафранъ; плотность его приблизительно 2,0. Въ водѣ онъ растворяется весьма мало, но въ спиртѣ, эѳирѣ, жирныхъ и эѳирныхъ маслахъ онъ растворяется весьма легко. Онъ плавится при 115° — 120° и частью превращается въ пары безъ разложенія, другая же часть его при высокой температурѣ разлагается. Онъ легко перегоняется съ парами воды.

При дѣйствіи ѣдкаго кали іодоформъ превращается въ іодистый калій и въ муравьинокаліевую соль.

Іодоформъ употребляется въ медицинѣ для мѣстной анестезіи.

Этиловый или обыкновенный винный спиртъ $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$.

Добываніе. Если къ раствору обыкновеннаго сахара въ водѣ, содержащему азотистыя вещества и соли фосфорной кислоты, прибавить нѣсколько пивныхъ дрождей, то въ немъ происходитъ особое сложное превращеніе, называемое спиртовымъ броженіемъ.

Дѣйствіемъ дрождей (фермента) сначала производится распаденіе тростниковаго сахара, если растворъ содержитъ это вещество, въ правую и лѣвую глюкозы; затѣмъ уже каждое изъ этихъ тѣлъ превращается въ угольный ангидритъ, обыкновенный спиртъ, пропиловый спиртъ, бутиловый спиртъ, амиловый спиртъ, глицеринъ, янтарную кислоту и т. д. Это превращеніе происходитъ подъ вліяніемъ жизненнаго процесса низшихъ растеній (фермента или дрождей). Г. Пастеръ неопровержимо доказалъ, что микроскопическіе шарики, изъ которыхъ дрожди составлены, суть самостоятельныя растенія (или споры другихъ болѣе сложныхъ формъ), которыя питаются и развиваются насчетъ веществъ, подвергаемыхъ броженію, превращая ихъ главнымъ образомъ въ углекислый газъ и винный спиртъ. Происхожденіе этихъ тѣлъ изъ сахаристыхъ веществъ, впрочемъ, еще сопровождается образованіемъ разнообразнѣйшихъ продуктовъ, изъ которыхъ нѣкоторые выше приведены, такъ что въ настоящее время невозможно выразить реакцію превращенія глюкозы въ спиртъ химическимъ равенствомъ.

Винный спиртъ обыкновенно извлекается изъ вина (бродившій сокъ винограда) или изъ продукта броженія свекловичнаго сока, или наконецъ, изъ продукта броженія глюкозы, получаемой путемъ обсахариванія крахмала, заключающагося въ рисѣ или другихъ зерновыхъ хлѣбахъ.

Чтобы изъ этихъ жидкостей извлечь спиртъ, подвергаютъ ихъ перегонкѣ. Спиртъ перегоняется въ началѣ операціи, такъ какъ онъ болѣе летучъ, чѣмъ вода; и если прибѣгнуть, какъ это дѣлается на заводахъ, къ аппаратамъ, устроеннымъ такимъ образомъ, что менѣе летучія части перегона постоянно возвращаются въ котелъ, то достаточно всего двухъ перегонокъ, чтобы имѣть 98 проц. спиртъ, содержащій, слѣдовательно только $^2/_{100}$ ч. воды.

Эти два послѣдніе процента воды не могутъ быть удалены отъ спирта путемъ перегонки. Чтобы совершенно обезводить спиртъ, всыпаютъ въ котелъ перегоннаго куба негашеной извести, которую обливаютъ 98 процентнымъ спиртомъ; потомъ надѣваютъ шлемъ, тщательно замазываютъ всѣ отверстія и щели и оставляютъ все на 24 ч. въ покоѣ. Известь мало-по-малу соединяется съ водою, заключающейся въ спиртовой жидкости. Послѣ 24 часовъ приступаютъ къ перегонкѣ.

Если продуктъ перегонки окажется еще не совершенно безводнымъ, то вливаютъ его въ плотно закупориваемый стеклянной баллонъ, оставляютъ его на 24 часа въ прикосновеніи съ безводнымъ баритомъ, и потомъ перегоняютъ въ послѣдній разъ.

Кромѣ того спиртъ можетъ быть полученъ описанными выше общими способами; впрочемъ, ни одинъ изъ этихъ способовъ, столь интересныхъ въ теоретическомъ отношеніи, не нашелъ себѣ примѣненія въ промышленой практикѣ.

Чтобы узнать, дѣйствительно ли спиртъ совершенно безводенъ, приводятъ его въ прикосновеніе съ сѣрномѣдною солью, предварительно освобожденной дѣйствіемъ жара отъ кристаллизаціонной воды и слѣдовательно, совершенно бѣлой. Если спиртъ содержитъ примѣсь воды, то бѣлый порошокъ безводной сѣрномѣдной соли окрашивается въ синій цвѣтъ.

Свойства. Въ чистомъ видѣ винный спиртъ представляетъ собою жидкость безцвѣтную, весьма подвижную, отличающуюся пріятнымъ запахомъ; удѣльный вѣсъ при $20^0 = 0{,}78945$. Спиртъ кипитъ при $78^0{,}303$ подъ нормальнымъ давленіемъ въ 760^{mm}; при самомъ сильномъ охлажденіи (около 100^0) онъ густѣетъ, но не застываетъ. Плотнсоть пара его найдена $= 1{,}6133$. Спиртъ весьма легко воспламеняется и горитъ синимъ, мало свѣтящимся пламенемъ.

Спиртъ смѣшивается съ водою во всѣхъ пропорціяхъ; это смѣшеніе сопровождается отдѣленіемъ тепла и сжатіемъ, maximum котораго приблизительно отвѣчаетъ пропорціи $C^2H^6O + 3H^2O$.

Спиртъ растворяетъ смолы, эѳиры, эѳирныя масла, алколоиды, многія органическія кислоты, бромъ, іодъ, небольшое количество сѣры и фосфора и нѣкоторыя минеральныя соли, напр. хлорную ртуть и азотно-ураніевую соль.

Сѣрная кислота, приведенная въ прикосновеніе со спиртомъ, сильно нагрѣвается. Приготовляя смѣсь этихъ жидкостей, должно вливать сѣрную кислоту тонкою струею въ спиртъ, постоянно взбалтывая смѣсь, но не слѣдуетъ дѣйствовать наоборотъ. При дѣйствіи сѣрной кислоты на спиртъ образуется сѣрновинная кислота и вода.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

спиртъ. — сѣрная кислота. — сѣрновинная или сѣрноэтиловая кислота. — вода.

Если къ смѣси прилить воды и насытить ее углебаріевою солью, то образуется осадокъ сѣрнобаріевой соли, между тѣмъ какъ баріевая соль сѣрновинной кислоты останется въ растворѣ. Жидкость филь-

труютъ и подвергаютъ медленному испаренію; тогда изъ нея выдѣляются красивые кристаллы этой соли.

Но если смѣсь сѣрной кислоты со спиртомъ нагрѣть, то образуется эѳиръ, если взять сѣрной кислоты не слишкомъ много, или этиленъ, если взять сѣрной кислоты въ избыткѣ.

Водородныя кислоты, пропущенныя въ газообразномъ видѣ сквозь спиртъ, превращаютъ его въ хлористый, бромистый, іодистый или фтористый этилъ.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

спиртъ. хлористый водородъ. хлористый этилъ. вода.

Кислородныя кислоты, какъ минеральныя, такъ и органическія, также соединяются со спиртомъ, съ отдѣленіемъ воды, и образуютъ сложные эѳиры. Сильныя кислоты, какъ напр. кислота сѣрная, дѣйствуютъ на спиртъ при обыкновенной температурѣ; но кислоты слабыя, напр. уксусная, вступаютъ со спиртомъ въ реакцію только при нагрѣваніи смѣси этихъ веществъ въ запаянной трубкѣ до 200°, или при дѣйствіи на смѣсь струи хлористоводороднаго газа.

Сѣрнортутная соль на спиртъ не дѣйствуетъ, но если растворять ртуть въ азотной кислотѣ въ присутствіи спирта, то образуется взрывчатый продуктъ, который называется гремучею ртутью и употребляется въ производствѣ пистоновъ.

Хромистая кислота сильно окисляетъ спиртъ, производя воспламененіе его.

Въ присутствіи платиновой черни спиртъ превращается въ уксусную кислоту.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

спиртъ. кислородъ. уксусная кислота. вода.

При дѣйствіи паровъ спирта на накаленное известковое кали, образуется уксуснокаліевая соль, и выдѣляется водородъ.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\\overline{H^2}\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\\overline{O''}\\OK\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

спиртъ. ѣдкое кали. уксуснокаліевая соль. водородъ.

При нагрѣваніи со смѣсью сѣрной кислоты съ перекисью марганца или двухромистымъ каліемъ, спиртъ превращается въ алдегидъ.

$$C\left\{\begin{matrix}H^3\\ \overline{H^2}\end{matrix}\right. \quad C\left\{OH\right. + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = C\left\{\begin{matrix}H^3\\ \overline{O}\end{matrix}\right. \quad C\left\{H\right. + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)$$

спиртъ. кислородъ. альдегидъ. вода.

Хлоръ сильно дѣйствуетъ на спиртъ, если эта жидкость совершенно безводна; при этомъ образуется хлористый водородъ и хлоралъ.

$$\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\Big\}O + 4\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) = 5\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + C^2HCl^3O$$

спиртъ. хлоръ хлористый водородъ. хлоралъ.

Нѣкоторыя среднія соли, напр. іодистая ртуть и хлористый аммоній, превращаютъ спиртъ въ эѳиръ, если нагрѣть смѣсь ихъ со спиртомъ въ запаянной трубкѣ до 200° или 300°. При дѣйствіи хлористаго аммонія образуются, кромѣ эѳира, хлористыя соединенія этилъ-аммонія, діэтилъ-аммонія и тріэтилъ-аммонія.

Алкоголометрія. Цѣнность спиртовыхъ жидкостей, каковы: водки, ликеры и вина опредѣляется по количеству безводнаго спирта (алкоголя), въ нихъ заключающагося. Сводъ операцій, исполненіе которыхъ приводитъ къ точному опредѣленію содержанія спирта въ этихъ жидкостяхъ, обозначается общими названіями алкоголометріи.

Общеупотребительный способъ алкоголометріи основывается на различіи въ плотности чистаго спирта отъ смѣси его съ различными количествами воды. Г. Гэ-Люссакъ устроилъ ареометръ, градусы котораго непосредственно показываютъ, при погруженіи его въ смѣсь, содержаніе въ ней спирта. Такъ какъ показанія этого прибора измѣняются съ температурою, а градусы опредѣлены при 15°, то должно, ежели алкоголометрическое опредѣленіе производится при температурѣ болѣе низкой или болѣе высокой, нѣсколько исправить показанія ареометра. Поправка производится при помощи таблицы, вычисленной Гэ-Люссакомъ. Но можно и самому сдѣлать поправку весьма простымъ вычисленіемъ при помощи формулы: $x = c \pm 0{,}4t$, въ которой x выражаетъ дѣйствительное содержаніе спирта въ испытуемой жидкости, c— градусъ по ареометру Гэ-Люссака и t—разность наблюдаемой температуры отъ 15°. Послѣдній членъ формулы вычитается изъ перваго, когда температура выше 15°, въ случаѣ же противоположномъ его прибавляютъ къ первому члену.

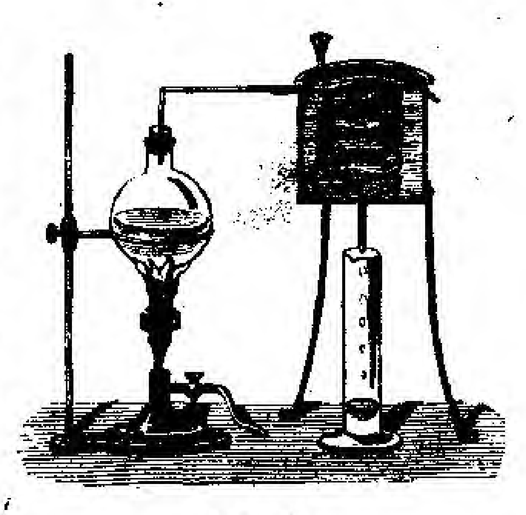
Если жидкость, въ которой опредѣляютъ содержаніе спирта, состоитъ не исключительно только изъ воды и спирта, но имѣетъ напр. въ растворѣ твердыя вещества, которыя могутъ вліять на точность опредѣленія плотности, то вышеописанный способъ не можетъ быть непосредственно приложенъ. Первоначально должно подвергнуть жид-

кость перегонкѣ, чтобы отдѣлить постороннія примѣси, и останавливають эту операцію, когда четверть испытуетой жидкости успѣла перейти въ пріемникъ. Къ перегону приливають столько чистой воды, чтобы объемъ его равенъ былъ бы объему первоначальной жидкости. Сдѣлавъ это, приступають къ опредѣленію плотности помощію алкоголометра. Но можно и непосредственно опредѣлить алкоолометрическій градусъ, безъ предварительнаго приливанія воды, однако въ такомъ случаѣ слѣдуетъ раздѣлить наблюдаемый градусъ на 4, ежели при перегонкѣ собрана четвертая часть жидкости, или на 3, ежели собрана третья часть ея.

Въ магазинахъ, торгующихъ химическими приборами, можно найти несложный приборъ, состоящій изъ небольшой колбы, закупориваемой каучуковою пробкою, въ которую вставлена стеклянная трубка, связывающая колбу съ змѣеобразнымъ холодильникомъ. Колба удерживается въ надлежащей высотѣ помощію штатива и нагрѣвается газовою или спиртовою лампою. Этотъ приборъ, представленный на фиг. 13, весьма удобенъ для лицъ, которымъ часто приходится производить алкоголометрическія опредѣленія.

Окись этила (эѳиръ) $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$. *Добываніе.* Чтобы получить эѳиръ обыкновеннаго спирта, наполняютъ тубулатную реторту до половины смѣсью изъ 5 ч. девятидесятипроцентнаго спирта и 9 ч. крѣпкой сѣрной кислоты. Горло реторты приведено въ сообщеніе съ холодильникомъ для сгущенія паровъ, между тѣмъ какъ верхнее отверстіе ея соединено при помощи трубки съ краномъ съ сосудомъ, наполненнымъ спиртомъ (фиг. 14).

Реторту нагрѣваютъ въ песчаной ваннѣ, и чрезъ нѣкоторое время эѳиръ начинаетъ перегоняться. Поддерживаютъ эту операцію, установивъ краны такъ, чтобы въ горячую смѣсь постоянно приливалось приблизительно столько спирта, сколько отгоняется въ состояніи эѳира. Чрезъ нѣкоторое, впрочемъ весьма продолжительное время жидкость, закипающаяся въ ретортѣ, теряетъ способность превращать спиртъ въ эѳиръ, въ слѣдствіе происходящихъ въ ней второстепенныхъ реакцій.

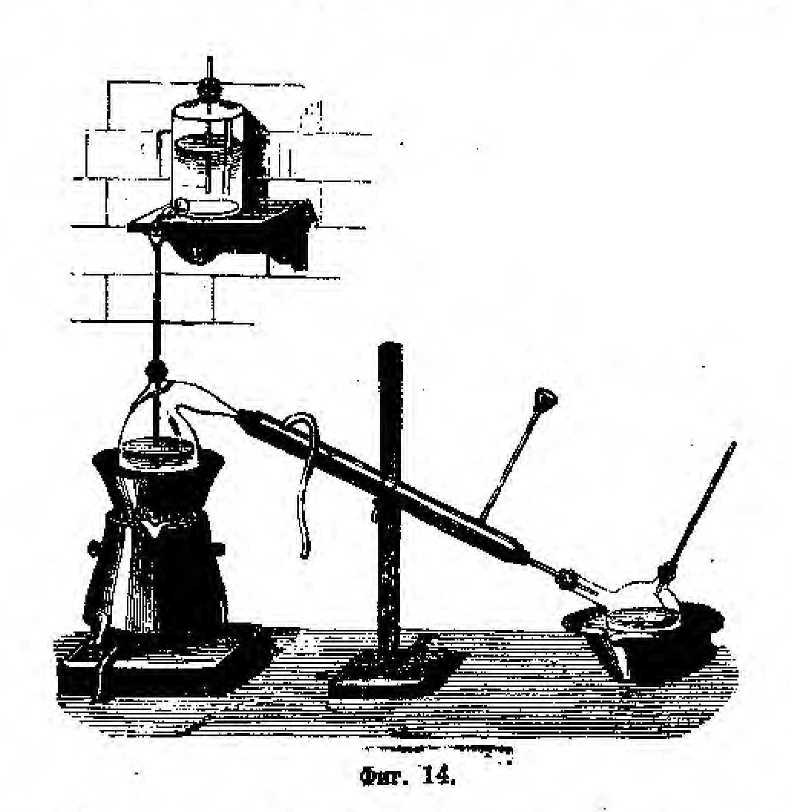


Фиг. 13.

Изучая эѳиры съ общей точки зрѣнія, мы представили теорію этой реакціи.

Эѳиръ, добытый вышеописаннымъ способомъ, не совершенно еще чистъ, но содержитъ примѣсь воды и спирта. Его очищаютъ, взбалтывая съ водою, въ которой онъ мало растворимъ, между тѣмъ какъ примѣсь спирта передается этой жидкости. Потомъ просушиваютъ эѳиръ, приводя его въ прикосновеніе съ хлористымъ кальціемъ, и въ заключеніе подвергаютъ его перегонкѣ. Чтобы совершенно освободить его отъ примѣси воды, оставляютъ его на продолжительное время въ прикосновеніе съ кусками натрія.

Свойства. Чистый эѳиръ есть жидкость безцвѣтная, прозрачная, весьма подвижная, со жгучимъ, прохлаждающимъ вкусомъ и пріятнымъ запахомъ. Плотность его въ жидкомъ состояніи = 0,723, въ со-



Фиг. 14.

стояніи парообразномъ = 2,586. Эѳиръ сильно преломляетъ лучи свѣта; онъ кипитъ при 35°,6; и застываетъ при 31° ниже 0°, превращаясь въ блестящія пластинки. Эѳиръ смѣшивается со спиртомъ во всѣхъ пропорціяхъ; но чтобъ раствориться въ водѣ, онъ требуетъ этой жидксоти въ объемѣ 9 разъ большемъ. Вещества, содержащія много углерода, каковы: смолы, масла эѳирныя и жирныя, углеводороды отлично рас-

творяются въ эѳирѣ; сѣра и фосфоръ также нѣсколько растворяются въ эѳирѣ; а изъ солей минеральныхъ въ немъ особенно хорошо растворяются хлорная ртуть и азотноураніевая соль.

Эѳиръ весьма легко воспламеняется; смѣсь паровъ его съ воздухомъ отличается взрывчатостью, поэтому должно, взявъ въ разсужденіе необыкновенную летучесть этого тѣла, избѣгать присутствія горящихъ тѣлъ, ежели приходится переливать его изъ сосуда въ сосудъ.

Сѣрная кислота растворяетъ эѳиръ, сильно нагрѣваясь и превращая это тѣло въ сѣрноэтиловую кислоту.

$$2\left(SO^{2\prime\prime}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\right) + \begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O = 2\left(SO^{2\prime\prime}\begin{cases}OH\\OC^2H^5\end{cases}\right) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$$

сѣрная кислота. — эѳиръ. — сѣрноэтиловая кислота. — вода.

На остальныхъ химическихъ свойствахъ эѳира мы останавливаться не будемъ, потому что они нами уже разсмотрѣны при изученіи общихъ свойствъ эѳира одноатомныхъ первичныхъ спиртовъ.

Эѳиръ отличается, какъ и хлороформъ, свойствомъ производить анестезію; но со времени открытія хлороформа, въ медицинѣ предпочитаютъ прибѣгать къ употребленію этого тѣла, потому что эѳиръ слишкомъ летучъ, и требуетъ, чтобы произвести анестезію, болѣе времени, чѣмъ хлороформъ.

Амиловый спиртъ (гидратъ амила) $\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\Big\}O$. *Добываніе.* Если извлечь, въ производствѣ обыкновеннаго спирта, изъ бродившихъ жидкостей, весь или по крайней мѣрѣ наибольшую часть спирта, то получится остатокъ, который кипитъ при температурѣ, болѣе высокой, и содержитъ спирты: пропиловый, бутиловый и амиловый. Особенно же преобладаетъ въ немъ спиртъ амиловый. Если этотъ остатокъ подвергнуть дробной перегонкѣ и собирать отдѣльно ту часть, которая переходитъ при 128° до 132°, то получимъ чистый амиловый спиртъ.

Свойства. Гидратъ амила есть маслообразная, безцвѣтная, подвижная жидкость, съ особеннымъ запахомъ и острымъ, жгучимъ вкусомъ. При вдыханіи паровъ его производится судорожное сжиманіе груди, сопровождающееся сильнымъ кашлемъ. Плотность амиловаго спирта = 0,8111; плотность паровъ его = 3,147. Амиловый спиртъ производитъ на бумагѣ жирное, скоро проходящее пятно.

Въ водѣ онъ почти нерастворимъ, плавая надъ этой жидкостью но въ спиртѣ, эѳирѣ и эѳирныхъ маслахъ онъ растворяется весьма легко. При охлажденіи до — 22° амиловый спиртъ застываетъ, превращаясь въ кристаллическія пластинки.

Амиловый спиртъ обыкновенно производитъ дѣйствіе на поляри-

зованный лучъ; но существуетъ, впрочемъ, оптически недѣйствующее видоизмѣненіе этого тѣла. Это видоизмѣненіе обыкновенно получается при искусственномъ производствѣ амиловаго спирта одним изъ общихъ способовъ, описанныхъ нами выше.

По наблюденіямъ г. Пастера, оптически-дѣйствующій амиловый спиртъ въ свой чередъ также существуетъ въ двухъ видоизмѣненіяхъ: иногда онъ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо, иногда влѣво. Амиловый спиртъ, извлекаемый изъ бродившихъ жидкостей, состоитъ изъ смѣси этихъ двухъ видоизмѣненій. Поэтому онъ не имѣетъ постоянной точки кипѣнія, но перегоняется при температурѣ между 128° — 132°, такъ какъ точки кипѣнія этихъ видоизмѣненій различаются другъ отъ друга, хотя только на нѣсколько градусовъ.

Пары амиловаго спирта, пропущенные чрезъ трубку, накаленную до красна, распадаются на смѣсь амилена, пропилена, бутилена и амилена.

Амиловый спиртъ легко воспламеняется и горитъ синимъ пламенемъ. Въ присутствіи платиновой черни онъ превращается въ валеріановую кислоту, а при нагрѣваніи со смѣсью сѣрной кислоты съ двухромистокаліевою солью даетъ валеріановый алдегидъ.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O$$

гидратъ амила. кислородъ. вода. валеріановая кислота.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^5\left\{\begin{matrix}H^{10}\\O\end{matrix}\right.$$

гидратъ амила. кислородъ. вода. валеріановый алдегидъ.

Крѣпкая сѣрная кислота легко растворяетъ амиловый спиртъ, съ отдѣленіемъ теплоты; если къ смѣси прилить воды и насытить ее углебаріевою солью, то осаждается сѣрнобаріевая соль, а въ растворѣ остается сѣрноамиловый барій, который кристаллизуется при выпариваніи жидкости:

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O + SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\OC^5H^{11}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

амиловый спиртъ. сѣрная кислота. сѣрноамиловая кислота. вода.

Подвергая эту соль повторенной кристаллизаціи, г. Пастеру удалось отдѣлить соль, происходящую отъ спирта, вращающаго плоскость поляризаціи вправо, отъ соли, происходящей отъ спирта, вращающаго

эту плоскость влѣво, и получить два эти спирта въ свободномъ состояніи. Для этого обрабатываютъ соли сѣрноамиловаго барія сѣрною кислотою, чтобы получить сѣрноамиловыя кислоты въ отдѣльномъ видѣ; кислоты же эти, при перегонкѣ съ водою, превращаются въ амиловый спиртъ.

$$SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\OC^5H^{11}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = SO^{2\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O$$

СѢРНОАМИЛОВАЯ КИСЛОТА. ВОДА. СѢРНАЯ КИСЛОТА. АМИЛОВЫЙ СПИРТЪ.

Подвергая растворъ амиловаго спирта въ крѣпкой сѣрной кислотѣ перегонкѣ, получимъ окись амила, амиленъ и различные углеводороды.

Смѣсь амилена съ водороднымъ амиломъ и высшими гомологами этихъ двухъ тѣлъ также получается при перегонкѣ раствора хлористаго цинка въ амиловомъ спиртѣ.

Подъ вліяніемъ кислорадныхъ и водородныхъ кислотъ амиловый спиртъ превращается въ эѳиры, на манеръ остальныхъ спиртовъ.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^5H^{11}Cl$$

АМИЛОВЫЙ СПИРТЪ. ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОДЪ. ВОДА. ХЛОРИСТЫЙ АМИЛЪ.

При нагрѣваніи съ известковымъ кали до 220°, гидратъ амила превращается въ валеріанокаліевую соль, отдѣляя водородъ:

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\K\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

ГИДРАТЪ АМИЛА. ѢДКОЕ КАЛИ. ВАЛЕРІАНОКАЛІЕВАЯ СОЛЬ. ВОДОРОДЪ.

Натрій и калій растворяются въ амиловомъ спиртѣ съ отдѣленіемъ водорода.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

АМИЛОВЫЙ СПИРТЪ. КАЛІЙ. АМИЛОВЫЙ КАЛІЙ. ВОДОРОДЪ.

При дѣйствіи іодистаго амила на это тѣло, образуются окись амила и іодистый калій.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}$$

АМИЛОВЫЙ КАЛІЙ. ІОДИСТЫЙ АМИЛЪ. ОКИСЬ АМИЛА. ІОДИСТЫЙ КАЛІЙ.

Хлоръ дѣйствуетъ на гидратъ амила точно такъ же, какъ на остальные спирты, т. е. онъ отнимаетъ у него два атома водорода и превращаетъ результатъ этой реакціи въ продуктъ металептическаго замѣщенія.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\} + 3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) = 4\left(\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}\Big) + C^5H^8Cl^2O$$

амиловый спиртъ. хлоръ. хлористый водородъ. хлорамилалъ.

Одноатомные, вторичные спирты.

Въ настоящее время извѣстенъ только одинъ спиртъ, принадлежащій къ этому отдѣлу, это спиртъ изопропиловый, полученный г. Фридель при дѣйствіи водороднаго газа in statu nascenti на ацетонъ.

$$C\left\{\begin{matrix}CH^3\\O''\\CH^3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C\left\{\begin{matrix}CH^3\\H\\OH\\CH^3\end{matrix}\right.$$

ацетонъ. водородъ. изопропиловый спиртъ.

Отличительный признакъ вторичныхъ спиртовъ заключается въ томъ, что они при окисленіи даютъ кетонъ, неспособный къ превращенію въ кислоту, между тѣмъ какъ спирты первичные при тѣхъ же условіяхъ даютъ алдегиды, легко переходящіе въ кислоты.

Пропиловый спиртъ, напр., при окисленіи сначала превращается въ пропіоновый алдегидъ, который, при дальнѣйшемъ дѣйствіи окисляющаго вещества, переходитъ въ пропіоновую кислоту, между тѣмъ какъ спиртъ изопропиловый даетъ при тѣхъ же условіяхъ только ацетонъ.

$$2\left(C\left\{\begin{matrix}CH^3\\H\\OH\\CH^3\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left(C\left\{\begin{matrix}CH^3\\O''\\CH^3\end{matrix}\right.\right)$$

изопропиловый спиртъ. кислородъ. вода. ацетонъ.

Чтобы понять эту особенность вторичныхъ спиртовъ, слѣдуетъ вспомнить, что превращеніе спирта въ кислоту происходитъ отъ замѣщенія H^2 однимъ атомомъ кислорода O'', въ сосѣдствѣ группы OH.

$$C\begin{cases}H^3\\ \hline H^2\end{cases}\quad C\begin{cases}\\ OH\end{cases}$$

этиловый спиртъ.

$$C\begin{cases}H^3\\ \hline O''\end{cases}\quad C\begin{cases}\\ OH\end{cases}$$

уксусная кислота.

Въ спиртахъ вторичныхъ такого замѣщенія происходить не можетъ, потому что въ непосредственномъ сосѣдствѣ съ гидроксиломъ находится одинъ только атомъ водорода, между тѣмъ какъ другой атомъ этого элемента замѣщенъ метиломъ.

Подъ вліяніемъ брома изопропиловый спиртъ измѣняется точно такъ же, какъ спирты первичные. Послѣднія тѣла теряютъ, при дѣйствіи на нихъ брома, два атома водорода (H^2) и превращаются въ алдегидъ, который измѣняется бромомъ въ продуктъ замѣщенія; изопропиловый же спиртъ превращается въ ацетонъ, который, при дальнѣйшемъ дѣйствіи брома, переходитъ въ трибромо или тетрабромоацетонъ.

Бромистый водородъ, переходящій при этой реакціи въ свободное состояніе, дѣйствуетъ на ту часть изопропиловаго спирта, которая еще не успѣла измѣниться, и превращаетъ ее въ бромистый изопропилъ.

Весьма вѣроятно, что и остальные кетоны превратятся при дѣйствіи на нихъ водороднаго газа in statu nascenti въ спирты вторичные.

Одноатомные третичные спирты.

Всѣ въ настоящее время извѣстные третичные спирты добыты были г. Бутлеровымъ. Число извѣстныхъ спиртовъ этого порядка равно четыремъ, изъ которыхъ два между собою изомерны; къ нимъ принадлежатъ:

Трехметилированный метиловый спиртъ или триметилъ-карбинолъ (по номенклатурѣ гг. Кольбе и Бутлерова) $C\begin{cases}CH^3\\ CH^3\\ CH^3\\ OH\end{cases} = C^4H^{10}O.$

Метилъ-діэтилъ-карбинолъ . . . $C\begin{cases}CH^3\\ C^2H^5\\ C^2H^5\\ OH\end{cases}$

Пропилъ-диметилъ-карбинолъ . . $C\begin{cases}C^3H^7\\ CH^3\\ CH^3\\ OH\end{cases}$

(оба) $= C^6H^{14}O$

Пропилъ-діэтилъ-карбинолъ . . . $C\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\C^2H^5\\C^2H^5\\OH\end{matrix}\right. = C^8H^{18}O$

Первое изъ этихъ тѣлъ было добыто г. Бутлеровымъ, при дѣйствіи цинкъ-метила на хлористый карбонилъ или на хлористый ацетилъ, и подвергая продуктъ этой реакціи дѣйствію воды.

При дѣйствіи цинкъ-метила на хлористый карбонилъ, собственно происходятъ двѣ реакціи: сначала атомъ хлора замѣщается метиломъ, и образуется хлористый ацетилъ; во второй реакціи два атома метила вступаютъ на мѣсто кислорода, заключающагося въ хлористомъ ацетилѣ, превращая это тѣло въ трехметилированный хлористый метилъ. Это соединеніе вымѣниваетъ, при дѣйствіи воды, свой хлоръ на OH и превращается въ триметилъ-карбинолъ.

$$1)\ 2\left(C\left\{\begin{matrix}Cl\\O''\\Cl\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}CH^{3\prime\prime}\\CH^{3\prime\prime}\end{matrix}\right\}Zn'' = \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Zn'' + 2\left(C\left\{\begin{matrix}CH^3\\O''\\Cl\end{matrix}\right.\right)$$

хлористый карбонилъ. — цинкъ метилъ. — хлористый цинкъ. — хлористый ацетилъ.

$$2)\ C\left\{\begin{matrix}CH^3\\O''\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Zn'' = Zn''O + C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\Cl\end{matrix}\right.$$

хлористый ацетилъ. — цинкъ-метилъ. — окись цинка. — трехметилированный хлористый метилъ.

$$3)\ C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

трехметилированный хлористый метилъ. — вода. — триметилъ карбинолъ. — хлористый водородъ.

Метилъ-діэтилъ-карбинолъ былъ полученъ, дѣйствуя на хлористый ацетилъ цинкъ-этиломъ и подвергая продуктъ этой реакціи дѣйствію воды:

$$C\left\{\begin{matrix}CH^3\\O''\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Zn'' = Zn''O + C\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\\C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right.$$

хлористый ацетилъ. — цинкъ-этилъ. — окись цинка. — хлористый метилъ-діэтилъ карбинолъ.

Пропилъ-диметилъ-карбинолъ получается при дѣйствіи хлористаго бутирила на цинкъ-метилъ, и обработкѣ продукта этой реакціи водою:

$$C\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\O''\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Zn'' = ZnO + C\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\CH^3\\CH^3\\Cl\end{matrix}\right.$$

хлористый бутирилъ. — цинкъ-метилъ. — окись цинка. — хлористый пропилъ-диметилъ карбинолъ.

Пропилъ-діэтилъ карбинолъ, наконецъ, получается реакціею, аналогичной предъидущей, замѣщая цинкъ-метилъ цинкъ-этиломъ.

Свойства. Свойства адноатомныхъ третичныхъ спиртовъ мало изслѣдованы. Извѣстно однако, что они, по отношенію къ окисляющимъ веществамъ, явственно отличаются отъ спиртовъ первичныхъ и вторичныхъ.

Первичные спирты даютъ при окисленіи алдегидъ и кислоту; спирты вторичные, при тѣхъ же условіяхъ, превращаются въ кетоны. Производныя, добытыя этимъ путемъ, содержатъ столько же атомовъ углерода, сколько содержится этого элемента въ соотвѣтствующемъ спиртѣ. Спирты же третичные при окисленіи распадаются на тѣла, частицы которыхъ содержатъ менѣе углерода, чѣмъ спирты, изъ которыхъ они образовались. Триметилъ-карбинолъ, напр., превращается, подъ вліяніемъ окисляющихъ веществъ, въ смѣсь кислотъ муравьиной и пропіоновой.

$$2C^4H^{10}O + 4O^2 = 2CH^2O^2 + C^3H^6O^2 + 2H^2O$$

триметилъ-карбинолъ. — кислородъ. — муравьиная кислота. — пропіоновая кислота. — вода.

Двухатомные спирты, или гликоли.

Къ стр. 75. Гликоли или двухатомные спирты происходятъ отъ углеводородовъ путемъ замѣщенія двухъ атомовъ водорода двумя частицами гидроксила.

$$\mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{H}^3\end{cases} \quad \mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{H}^3\end{cases}$$

водородистый этилъ.

$$\begin{matrix} & \mathrm{OH} \\ \mathrm{C} & \mathrm{H}^2 \\ \mathrm{C} & \mathrm{H}^2 \\ & \mathrm{OH}\end{matrix}$$

этиленовый гликоль.

Къ стр. 76. **Третій способъ добыванія гликолей.** Замѣщаютъ хлоръ, заключающійся въ монохлоргидринахъ трехатомныхъ спиртовъ водородомъ. Это замѣщеніе легко происходитъ подъ вліяніемъ водороднаго газа въ моментѣ его образованія:

$$C^3H^{5'''}\begin{cases}Cl\\OH\\OH\end{cases} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\} + C^3H^{6''}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

монохлоргидринъ глицерина. водородъ. хлористый водородъ. пропиленовый гликоль.

Къ стр. 80. Чтобы понять образованіе сгущенныхъ гликолей, должно допустить, что изъ двухъ частицъ двухатомнаго спирта одна теряетъ H, а другая OH, необходимыхъ для образованія воды; въ результатѣ получатся, слѣдовательно, два одноатомныхъ остатка, которые вступаютъ между собою въ соединеніе, превращаясь въ сгущенный гликоль. Кислородъ водянаго остатка, изъ котораго водородъ успѣлъ выдѣлиться, служитъ посредникомъ для связыванія обѣихъ углеводородныхъ частицъ. Такъ какъ сгущеніе всегда сопровождается отдѣленіемъ H^2O, то сгущенные гликоли должны содержать столько же частицъ гидроксила, какъ и гликоли простые, т. е. двѣ частицы.

Въ настоящее время извѣстны пять продуктовъ сгущенія, происходящихъ отъ обыкновеннаго гликоля. Раціональныя формулы этихъ соединеній нижеслѣдующія:

$$C^2H^{4''}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

гликоль

$$\begin{matrix}C^2H^{4''}\Big\} & OH\\ & O''\\ C^2H^{4''}\Big\} & OH\end{matrix}$$

двухэтиленовый гликоль.

$$\begin{matrix}C^2H^{4''}\Big\} & OH\\ & O''\\ C^2H^{4''}\Big\} & \\ & O''\\ C^2H^{4''}\Big\} & OH\end{matrix}$$

трехэтиленовый гликоль.

$$\begin{array}{ll} C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O'' \end{array} \right. \\ C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} \\ O'' \end{array} \right. \\ C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} \\ O'' \end{array} \right. \\ C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} \\ OH \end{array} \right. \end{array}$$

четырехэтиленовый гликоль.

$$\begin{array}{ll} C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O'' \end{array} \right. \\ C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} \\ O'' \end{array} \right. \\ C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} \\ O'' \end{array} \right. \\ C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} \\ O'' \end{array} \right. \\ C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} \\ OH \end{array} \right. \end{array}$$

пятиэтиленовый гликоль.

$$\begin{array}{ll} C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} OH \\ O'' \end{array} \right. \\ C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} \\ O'' \end{array} \right. \\ C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} \\ O'' \end{array} \right. \\ C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} \\ O \end{array} \right. \\ C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} \\ O'' \end{array} \right. \\ C^2H^{4\prime\prime} & \left\{ \begin{array}{l} \\ OH \end{array} \right. \end{array}$$

шестиэтиленовый гликоль.

Трехатомные спирты или глицерины.

Къ стр. 87. **Дѣйствіе окисляющихъ средствъ.** Весьма вѣроятно, что удастся получить кислоту, замѣщая въ глицеринахъ H^4 двумя атомами кислорода; сверхъ того аналогія дозволяетъ полагать, что въ глицеринахъ, содержащихъ много водорода, напр. въ амиловомъ глицеринѣ, можно будетъ произвесть замѣщеніе 6 атомовъ водорода 3-мя атомами кислорода.

Но подобное замѣщеніе возможно только въ глицеринахъ вторичныхъ и третичныхъ; глицерины же первичные, единственные изъ извѣстныхъ по настоящее время, образуются изъ углеводородовъ путемъ замѣщенія 3 H тремя частицами гидроксила (3 OH). Изъ трехъ этихъ частицъ гидроксила двѣ крайнія находятся въ сосѣдствѣ двухъ атомовъ водорода, между тѣмъ какъ центральный гидроксилъ находится вблизи одного только атома этого элемента, какъ видно изъ нижеслѣдующей формулы:

$$\begin{array}{ll} C & \begin{array}{l} OH \\ H^2 \end{array} \\ | & \\ C & \begin{array}{l} OH \\ H \end{array} \\ | & \\ C & \begin{array}{l} H^2 \\ OH \end{array} \end{array}$$

Извѣстно, однако, что кислоты образуются путемъ замѣщенія атомомъ кислорода двухъ атомовъ водорода, лежащихъ въ ближайшемъ

сосѣдствѣ отъ гидроксила. Подобное замѣщеніе въ нашемъ частномъ случаѣ возможно только для двухъ крайнихъ паръ атомовъ, но оно совершенно невозможно для атома, находящагося въ серединѣ. Изъ этого слѣдуетъ, что каждому глицерину соотвѣтствуютъ двѣ кислоты.

$$\begin{array}{l} C\begin{array}{l}OH\\O''\end{array}\\ \;| \\ C\begin{array}{l}OH\\H\end{array}\\ \;| \\ C\begin{array}{l}H^2\\OH\end{array}\end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{l} C\begin{array}{l}OH\\O''\end{array}\\ \;| \\ C\begin{array}{l}OH\\H\end{array}\\ \;| \\ C\begin{array}{l}O''\\OH\end{array}\end{array}$$

Исключенія изъ этихъ правилъ составляютъ третичные глицерины,

$$C^4H^{10}O^3 = C^{VI}\left\{\begin{array}{l}\left(C\left\{\begin{array}{l}OH\\H^2\end{array}\right.\right)\\ \left(C\left\{\begin{array}{l}OH\\H^2\end{array}\right.\right)\\ \left(C\left\{\begin{array}{l}OH\\H^2\end{array}\right.\right)\\ \quad\quad H\end{array}\right.$$

въ которыхъ каждая изъ частицъ гидроксила находится въ ближайшемъ разстояніи отъ H^2; замѣщеніе H^2 атомомъ кислорода возможно въ нихъ, слѣдовательно, трижды, и существованіе производныхъ отъ нихъ кислотъ трехатомныхъ и трехосновныхъ должно быть допущено теоріею. Составъ этой кислоты представленъ въ раціональной формулѣ:

$$C^{IV}\left\{\begin{array}{l}\left(C\left\{\begin{array}{l}OH\\O''\end{array}\right.\right)\\ \left(C\left\{\begin{array}{l}OH\\O''\end{array}\right.\right)\\ \left(C\left\{\begin{array}{l}O''\\OH\end{array}\right.\right)\\ \quad\quad H\end{array}\right.$$

Алдегиды, соотвѣтствующіе глицеринамъ, по настоящее время не были получены въ свободномъ видѣ.

Къ стр. 91. **Дѣйствіе хлорноватистой кислоты.** При дѣйствіи этой кислоты на эпихлоргидринъ получается не дихлоргидринъ глицерина, какъ слѣдовало бы ожидать, но хлоргидринъ четырехатомнаго спирта, принадлежащаго къ тому же ряду, къ которому принадлежитъ глицеринъ.

$$C^3H^5{}''' \left\{ \begin{matrix} O'' \\ Cl \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} \right\} O = C^3H^4{}^{IV} \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

ЭПИХЛОРГИДРИНЪ. ХЛОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА. ДИХЛОРГИДРИНЪ ПРОПИЛЪ ФИЦИТА.

Къ стр. 95. **Свойства обыкновеннаго глицерина.** Обыкновенный глицеринъ, сгущенный въ пустомъ пространствѣ, представляетъ собою густой сиропъ, блѣдно-желтоватаго цвѣта; онъ отличается сладкимъ вкусомъ, не имѣетъ запаха и притягиваетъ влажность изъ воздуха. Удѣльный вѣсъ его при 15° = 1,26. Глицеринъ растворяется въ водѣ и спиртѣ во всѣхъ пропорціяхъ, въ эѳирѣ же онъ нерастворимъ. Онъ растворяетъ расплывающіяся соли; хлористыя, сѣрнистыя и азотныя соединенія нѣкоторыхъ металловъ въ немъ также растворяются. Окись свинца также растворяется въ глицеринѣ. Смѣсь его съ водою и пивными дрожжами претерпѣваетъ при температурѣ отъ 20°—30° измѣненіе, при чемъ глицеринъ превращается главнымъ образомъ въ пропіоновую кислоту, сопровождающуюся кислотами: уксусною и муравьиною. Кромѣ того, отдѣляется нѣсколько газа.

Растворъ щавелевой кислоты въ водѣ распадается, при нагрѣваніи съ глицериномъ, на муравьиную кислоту и угольный ангидритъ. При этомъ глицеринъ самъ въ реакцію не вступаетъ, но дѣйствуетъ только своимъ присутствіемъ, такъ что то же количество глицерина можетъ произвесть распаденіе безконечно великаго количества щавелевой кислоты.

$$\left. \begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^2 = \left. \begin{matrix} CHO \\ H \end{matrix} \right\} O + CO_2$$

ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА. МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА. УГОЛЬНЫЙ АНГИДРИТЪ.

Четырехатомные спирты.

Къ стр. 96. Пропилъ фицитъ добытъ былъ г. Каріусъ синтетически. Этому химику удалось соединить эпихлоргидринъ съ хлорноватистою кислотою и добыть, такимъ образомъ, дихлоргидринъ пропилъ фицита.

Дихлоргидринъ этотъ превращается, при дѣйствіи на него уксуснаго серебра въ двухуксусное производное четырехъ-атомнаго спирта, изъ котораго легко получить пропилъ фицитъ, если его обработать ѣдкимъ кали.

1) $$C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}O''\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = C^3H^{4\,IV}\left\{\begin{matrix}Cl^2\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

эпихлоргидринъ. — хлорноватистая кислота. — дихлоргидринъ пропилъ-фицита.

2) $${}^{4\,IV}C^3H\left\{\begin{matrix}Cl^2\\OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right) +$$

дихлоргидринъ пропилъ-фицита. — уксусносеребряная соль. — хлористое серебро.

$$C^3H^{4\,IV}\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

двухуксусный пропилъ-фицитъ.

3) $$C^3H^{4\,IV}\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\\OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)$$

двухуксусный пропилъ-фицитъ. — ѣдкое кали. — уксуснокалиевая соль.

$$+ \; C^3H^{4\,IV}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

пропилъ-фицитъ.

Шестиатомные спирты.

Къ стр. 98. **Дѣйствіе окисляющихъ веществъ.** Дульцитъ дѣйствіемъ азотной кислоты превращается въ кислоту слизевую.

$$C^6H^{14}O^6 + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = C^6H^{10}O^8 + 2H^2O$$

дульцитъ. — кислородъ. — слизевая кислота. — вода.

Превращеніе маннита въ кислоты: маннитовую и сахарную и дульцита въ кислоту слизевую вполнѣ аналогичны превращенію гликоля въ кислоты: гликолевую и щавелевую.

Къ стр. 98. **Дѣйствіе многоосновныхъ кислотъ.** При дѣйствіи винной кислоты на маннитъ получается кислота винноманитовая.

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^{6\,IV}\begin{cases}(OH)^3\\O''\end{cases}\\ C^4H^2O^{2\,IV}\begin{cases}(OH)^2\\O''\end{cases}\\ C^4H^2O^{2\,IV}\begin{cases}(OH)^2\\O''\end{cases}\\ C^4H^2O^{2\,IV}\begin{cases}(OH)^2\\O''\end{cases}\\ C^4H^2O^{2\,IV}\begin{cases}(OH)^2\\O''\end{cases}\\ C^4H^2O^{2\,IV}\begin{cases}(OH)^2\\O''\end{cases}\\ C^4H^2O^{2\,IV}\{(OH)^3 \end{array}\right. = C^{30}H^{38}O^{36}$$

Изученіе важнѣйшихъ насыщенныхъ шестиатомныхъ спиртовъ.

Къ стр. 105. **Маннитъ** $C^6H^{14}O^6$. Открытіе маннита сдѣлано было химикомъ Proust, но Либихъ съ точностью опредѣлилъ химическій составъ этого тѣла. Формула его $= C^6H^{14}O^6$.

Маннитъ найденъ во многихъ растительныхъ веществахъ и въ сахаристыхъ сокахъ, подвергшихся слизистому или молочному броженію. Обыкновенно извлекаютъ его изъ манны, обрабатывая ее кипящимъ спиртомъ, подвергая горячую жидкость процѣживанію и кристаллизуя. Маннитъ, полученный этимъ путемъ, очищаютъ повторенною кристаллизаціею.

Очень недавно удалось г. Линнеману добыть маннитъ изъ превращеннаго сахара. Для этого г. Линнеманъ первоначально превращаетъ нѣкоторое количество тростниковаго сахара, обрабатывая его сѣрною кислотою; потомъ онъ насыщаетъ жидкость небольшимъ избыткомъ ѣдкой щелочи и вноситъ въ нее амальгаму натрія. При томъ жидкость должно охлаждать, потому что реакція сопровождается обильнымъ отдѣленіемъ тепла. Когда реакція кончилась, приступаютъ къ насыщенію жидкости сѣрною кислотою; потомъ выпариваютъ ее до суха и изъ остатка извлекаютъ маннитъ при помощи спирта.

Маннитъ есть вещество твердое, переходящее при 160° — 165° въ жидкое состояніе. Будучи разъ сплавленъ, онъ остается жидкимъ даже

при охлажденіи до 140°. Маннитъ не дѣйствуетъ на поляризованный лучъ; онъ при 18° растворяется въ шести съ половиною частяхъ воды; при обыкновенной температурѣ онъ растворяется только въ 80 частяхъ 89 процентн. спирта, но при кипяченіи онъ въ этой жидкости растворяется значительно легче. Въ абсолютномъ спиртѣ маннитъ растворяется весьма мало, въ эөирѣ онъ совершенно нерастворимъ.

Изъ спиртоваго раствора маннитъ выдѣляется въ видѣ безцвѣтныхъ призматическихъ кристалловъ, отличающихся шелковистымъ блескомъ.

Въ растворѣ сѣрномѣдной соли, содержащемъ примѣсь маннита, ѣдкое кали осадка не образуетъ. При кипяченіи этой жидкости изъ нея не выдѣляется осадка закиси мѣди. Жидкость Фелинга въ присутствіи маннита также не реагируетъ.

Маннитъ, нагрѣтый до 200°, частью разлагается, превращаясь въ маннитанъ, но большая часть этого сахара при этой температурѣ никакого измѣненія не претерпѣваетъ. Образованіе маннитана представлено въ равенствѣ:

$$\underset{\text{маннитъ.}}{C^6H^{14}O^6} = \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{маннитанъ.}}{C^6H^{12}O^5}$$

Выше 300° маннитъ разлагается, превращаясь въ пористый уголь. При накаливаніи смѣси маннита съ восемью частями извести получается метацетонъ, при накаливаніи съ ѣдкимъ кали — каліевыя соли муравьиной, уксусной и пропіоновой кислотъ.

Дѣйствіемъ сѣрной кислоты маннитъ не обугливается, даже при нагрѣваніи. Если продуктъ этой реакціи насытить углебаритовою солью, то въ растворѣ получится соль сульфоманнитовой кислоты, составъ которой соотвѣтствуетъ формулѣ:

$$\begin{array}{l} C^6H^{8\,VI}\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \\ O \\ O \end{array}\right. \\ SO^{2\,\prime\prime}\left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right. \\ SO^{2\,\prime\prime}\left\{ O \right. \end{array}$$

При 100° маннитъ не поглощаетъ газообразнаго хлористаго водорода, но если его обработать, при этой температурѣ, крѣпкимъ растворомъ хлористоводороднаго газа въ водѣ, то образуется нейтральное

соединеніе, сопровождающееся отдѣленіемъ воды. Съ кислотами: уксусной, масляной, валеріановой, бензойной и другими маннитъ вступаетъ въ соединеніе при 250°, образуя тѣла, аналогическія сложнымъ эѳирамъ и жирнымъ веществамъ. Г. Бертло называетъ эти тѣла маннитанидами. Чтобы получить маннитанидъ въ свободномъ видѣ, насыщаютъ избытокъ сопровождающей его кислоты ѣдкою щелочью и обрабатываютъ эѳиромъ, въ которомъ образовавшееся соединеніе растворяется. Винная кислота, дѣйствуя на маннитъ, превращаетъ его въ кислоту винноманнитовую, составъ которой представленъ въ формулѣ:

$$
\begin{array}{r}
C^6H^8{}^{vi}\left\{\begin{array}{l}(OH)^5\\ O\end{array}\right.\\
C^4H^2O^2{}^{iv}\left\{\begin{array}{l}(OH)^2\\ O\end{array}\right.\\
C^4H^2O^2{}^{iv}\left\{\begin{array}{l}(OH)^2\\ O\end{array}\right.\\
C^4H^2O^2{}^{iv}\left\{\begin{array}{l}(OH)^2\\ O\end{array}\right.\\
C^4H^2O^2{}^{iv}\left\{\begin{array}{l}(OH)^2\\ O\end{array}\right.\\
C^4H^2O^2{}^{iv}\left\{\begin{array}{l}(OH)^2\\ O\end{array}\right.\\
C^4H^2O^2{}^{iv}\left\{(OH)^3\right.
\end{array}
$$

Дѣйствіемъ азотной кислоты маннитъ превращается въ нитроманнитъ:

$$\left.\begin{array}{r}C^6H^8{}^{vi}\\ (NO^2)^6\end{array}\right\}O^6$$

Щавелевая кислота, наконецъ, разлагается отъ простаго соприкосновенія съ маннитомъ на муравьиную кислоту и угольный ангидритъ, слѣдов. точно такъ же какъ отъ глицерина.

Если нагрѣвать смѣсь маннита съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали и съ бромистымъ этиломъ въ продолженіе сорока часовъ въ водяной банѣ, обработать потомъ эѳиромъ и выпарить жидкость, то получится этило-маннитъ $C^{10}H^{20}O^5$, составъ котораго можно изобразить въ формулѣ: $\left.\begin{array}{r}C^6H^8{}^{vi}\\ (C^2H^5)^2\\ H^2\end{array}\right\}O^5$, производя его отъ маннитана $\left.\begin{array}{r}C^6H^8{}^{vi}\\ H^4\end{array}\right\}O^6$.

Основанія легко соединяются съ маннитомъ. Такого рода соединенія легко получить, если растворить основаніе въ растворѣ маннита

и обработать жидкость крѣпкимъ спиртомъ. Извѣстны два известковыя соединенія, составъ которыхъ представленъ въ формулахъ: $CaO, C^6H^{14}O^6 + 2aq$ и $CaO,(C^6H^{14}O^6)^2$; съ баритомъ образуется только одно соединеніе $(BaO)^2,C^6H^{14}O^6$ и со стронціаномъ также только одно соединеніе $StO, C^6H^{14}O^6$.

Аммоніачная уксусносвинцовая соль образуетъ съ маннитомъ осадокъ такого состава: $C^6H^{10}Pb^2O^6$. Если подвергнуть маннитъ дѣйствію окисляющихъ веществъ, то получатся различные результаты, смотря по энергичности употребляемаго вещества. При дѣйствіи сильныхъ окисляющихъ средствъ, получится щавелевая кислота; но если вещество менѣе энергическое, напр. разведенная азотная кислота, то образуется кислота, во всемъ похожая на кислоту сахарную; при дѣйствіи, наконецъ, платиновой черни на крѣпкій растворъ маннита, получится кислота маннитовая и оптически недѣйствующій сахаръ, называемый маннитозъ и принадлежащій къ семейству глюкозы. Маннитовая кислота получается изъ маннита реакціею, аналогичной той, при которой изъ спирта, гликоля и глицерина образуются кислоты: уксусная, гликолевая и глицериновая.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

спиртъ. кислородъ. вода. уксусная кислота.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^2O^{\prime\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

гликоль. кислородъ. вода. гликолевая кислота.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5\prime\prime\prime}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^3H^3O^{\prime\prime\prime}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$$

глицеринъ. кислородъ. вода. глицериновая кислота.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^{8vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6 + O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^6H^6O^{vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$$

маннитъ. кислородъ. вода. маннитовая кислота.

Въ присутствіи крѣпкаго раствора іодистоводородной кислоты, маннитъ, будучи подвергнутъ перегонкѣ въ струѣ угольнаго ангидрита, превращается въ іодистый гексилъ $C^6H^{13}J$.

$$C^6H^{14}O^6 + 11\left(\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}\Big) = 6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}C^6H^{13}\\J\end{matrix}\Big\} + 5\left(\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}\Big)$$

маннитъ. іодистый водородъ. вода. іодистый гексилъ. іодъ.

Эта рекція, совершенно похожая на реакцію превращенія глицерина въ іодистый пропилъ, не оставляетъ никакого сомнѣнія относительно истинной формулы маннита и показываетъ, что формула $C^3H^7O^3$, которою прежде химики изображали составъ этого тѣла, не вѣрна.

Въ присутствіи пивныхъ дрождей, маннитъ броженію не подвергается; но если къ раствору его, при 40°, примѣшать мѣлу и сыру, селезеночной ткани или бѣлковины, то происходитъ броженіе, т. е. отдѣляется водородъ и угольный ангидритъ, и образуется спиртъ и кислоты: молочная и масляная. Послѣдніе два продукта образуются отъ броженія второстепеннаго, различнаго отъ броженія спиртоваго. Г. Бертло утверждаетъ, что процессъ броженія въ этомъ случаѣ не сопровождается образованіемъ дрождевыхъ клѣточекъ.

Маннитанъ $C^6H^{12}O^5$. Маннитанъ, т. е. первый ангидритъ маннита, получается, по наблюденіямъ г. Бертло, тремя различными способами, а именно: 1) при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей на маннитовые эѳиры 2) при дѣйствіи температуры въ 200° на маннитъ, и 3) при дѣйствіи температуры въ 100° на смѣсь маннита съ хлористоводородною кислотою.

Чтобы добыть маннитанъ по первому способу, нагрѣваютъ смѣсь маннита съ растворомъ щелочи при 100° или растворяютъ маннитовый эѳиръ въ смѣси спирта съ хлористоводородною кислотою. При этомъ спиртъ отнимаетъ у эѳира кислоту, между тѣмъ какъ маннитанъ переходитъ въ свободное состояніе.

Какимъ бы способомъ маннитанъ ни былъ добытъ, его слѣдуетъ подвергнуть очищенію послѣдовательнымъ раствореніемъ въ абсолютномъ спиртѣ.

Составъ маннитана изображается формулою $C^6H^{12}O^5$ онъ при обыкновенной температурѣ представляетъ жидкость сиропообразную, которая при 140° частью превращается въ парообразное состояніе. Въ прикосновеніи съ водородомъ, маннитанъ поглощаетъ влажность и снова превращается въ кристаллическій маннитъ. Это превращеніе происходитъ значительно быстрѣе, если подвергнуть смѣсь маннитана съ растворомъ барита нагрѣванію въ запаянной трубкѣ.

При нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ, смѣсь маннитана съ кислотами образуетъ тѣ же нейтральные продукты, какъ съ маннитомъ.

Основываясь на фактахъ, что маннитаниды превращаются при обмыливаніи въ маннитанъ и что они вновь образуются при дѣйствіи кислоты на маннитанъ, г. Бертло полагаетъ, что маннитанъ есть

истинный спиртъ, между тѣмъ какъ на маннитъ должно смотрѣть, какъ на ангидритъ его. Для подтвержденія своей мысли онъ указываетъ на число маннитанидовъ, образующихся при дѣйствіи одноосновныхъ кислотъ на маннитанъ. Вопросъ о томъ, что маннитанъ можетъ быть отнесенъ къ шестиатомнымъ спиртамъ, былъ нами разсмотрѣнъ уже раньше.

Маннидъ $C^6H^{10}O^4$. Маннидъ, т. е. второй ангидритъ маннита, былъ добытъ г. Бертло. какъ побочный продуктъ во время производства маслянаго маннита.

Маннидъ есть вещество сиропообразное, на вкусъ слабо-сладкое съ горечью; онъ растворяется въ водѣ и въ спиртѣ.

Маннидъ превращается въ маннитъ при тѣхъ же условіяхъ, при которыхъ маннитанъ переходитъ въ это тѣло; при нагрѣваніи съ бензойною кислотою онъ даетъ нейтральное вещество, растворимое въ эѳирѣ. Это вещество состоитъ, кажется, изъ бензойнаго манимта.

Дульцитъ. $C^6H^{14}O^6$ (син. дулькозъ, дульцинъ). Въ 1848 г. привезено было изъ Мадагаскара вещество, состоящее изъ покрытыхъ кристаллами, ботаническое происхожденіе котораго неизвѣстно. Изъ этого вещества Лоранъ извлекъ дульцитъ весьма простымъ способомъ, заключающимся въ томъ, что его обработываютъ водою, полученную жидкость процѣживаютъ и охлаждаютъ.

Нѣсколько позже г. Эйхлеръ описалъ способъ извлеченія изъ Melampyrum nemorosum другаго вещества, названнаго имъ меламниринomъ; но въ послѣднее время г. Гильмеръ показалъ, что мелампиринъ тождественъ дульциту.

Чтобы извлечь дульцитъ изъ Melampyrum nemorosum приготовляютъ экстрактъ изъ этой травы, примѣшиваютъ къ этому экстракту извести до щелочной реакціи и сгущаютъ его. Когда жидкость достаточно сгущена, приступаютъ къ насыщенію заключающейся въ ней извести хлористоводородною кислотою, приливая этой кислоты въ избыткѣ; потомъ опять нѣсколько выпариваютъ жидкость и при охлажденіи ея получаютъ дульцитъ въ видѣ кристалловъ чисто бѣлаго цвѣта.

Дульцитъ отличается сладкимъ вкусомъ, напоминающимъ маннитъ, онъ хорошо растворяется въ водѣ, но трудно растворяется въ спиртѣ; точка плавленія его лежитъ при 182°. При 275° дульцитъ разлагается, обугливаясь.

Дульцитъ кристаллизуется въ ромбоэдрическихъ призмахъ; онъ не дѣйствуетъ на плоскость поляризаціи, кипящія щелочи на него не дѣйствуютъ, кислоты дѣйствуютъ на него, какъ на маннитъ. При дѣйствіи азотной кислоты дульцитъ превращается въ кислоты: щавелевую

и слизевую; кромѣ того образуется, по наблюденіямъ г. Карле (Carlet), нѣкоторое количество паравинной кислоты.

Съ известью и баритомъ дульцитъ вступаетъ въ химическое соединеніе при тѣхъ же условіяхъ, какъ и маннитъ, и образуетъ тѣла аналогичныя маннитовымъ; аммоніачная уксусносвинцовая соль съ дульцитомъ также даетъ осадокъ.

Въ присутствіи пивныхъ дрождей дульцитъ броженію не подвергается; но если его смѣшать съ мѣломъ, сыромъ и водою и оставить смѣсь при 40°, то получатся: водородный газъ и угольный ангидритъ, и образуются: спиртъ, масляная кислота и молочная кислота.

При высокой температурѣ дульцитъ теряетъ одну частицу воды и превращается въ дульцитанъ, растворимый въ спиртѣ: кромѣ того, дульцитанъ можетъ образоваться изъ дульцита тѣми же способами, по которымъ получаютъ маннитанъ изъ маннита. Составъ дульцитана представленъ въ формулѣ $C^6H^{12}O^5$.

Подъ вліяніемъ воздуха сиропообразный дульцитанъ превращается въ окристаллованный. При нагрѣваніи съ кислотами онъ вступаетъ съ ними въ реакцію, образуя дульцитаниды, аналогическіе маннитанидамъ.

Дульцитъ различается, слѣдовательно, отъ маннита кристаллическою формою, точкою плавленія, лежащею при 182°, а не 165°, и способностью образовать при окисленіи слизевую кислоту. Изомерія этихъ двухъ тѣлъ проявляется и въ производныхъ отъ нихъ соединеніяхъ.

Изученіе глюкозъ.

Глюкоза $C^6H^{12}O^6 + aq$. Глюкоза весьма распространена въ природѣ. Въ чистомъ видѣ встрѣчается она въ діабетической мочѣ, въ смѣси съ левюлозою находится она въ меду и въ превращенномъ сахарѣ (sucre interverti).

Ее можно получить путемъ разложенія нѣкоторыхъ органическихъ веществъ, къ числу которыхъ принадлежитъ салицинъ и арбутинъ, или дѣйствіемъ разведенныхъ кислотъ на крахмалъ. Клѣтчатка также превращается въ глюкозу дѣйствіемъ слабыхъ кислотъ.

Желатина, при дѣйствіи кипящей разведенной сѣрной кислоты, и хондринъ, при дѣйствіи крѣпкой кипящей соляной кислоты, также превращаются въ сахаръ, принадлежащій къ семейству глюкозъ. Тождественность этого сахара съ обыкновенною глюкозою по настоящее время еще не доказана.

Глюкозу можно извлечь изъ меда, изъ превращеннаго сахара, изъ діабетическаго сахара, или же приготовляютъ ее общеупотребительнымъ способомъ изъ крахмала.

Если оставить медъ или превращенный сахаръ въ продолженіе нѣкотораго времени въ покоѣ, то изъ нихъ выдѣляется глюкоза въ видѣ кристалловъ. Потомъ обработываютъ массу холоднымъ спиртомъ, въ которомъ девюлоза растворяется, между тѣмъ какъ глюкоза получится въ чистомъ видѣ.

Чтобы извлечь глюкозу изъ діабетической мочи, сгущаютъ эту жидкость до кристаллизаціи; кристаллы обмываютъ холоднымъ спиртомъ, растворяютъ въ водѣ и снова кристаллизуютъ.

Всякій разъ, когда задаютъ себѣ задачу не извлечь глюкозу изъ жидкостей, съ цѣлью аналитическою, но приготовить это тѣло, то прибѣгаютъ къ дѣйствію кислотъ или діастазы на крахмалъ.

Если желаютъ прибѣгнуть къ употребленію діастаза, то нагрѣваютъ смѣсь воды съ крахмаломъ и солодомъ до 70° и поддерживаютъ нагрѣваніе до тѣхъ поръ, пока жидкость болѣе не окрашивается іодомъ въ синій цвѣтъ. Потомъ жидкость процѣживаютъ и выпариваютъ до густоты сиропа; чрезъ нѣкоторое время осаждается изъ нея глюкоза въ видѣ кристалловъ.

Если желаютъ употребить кислоты, то приготовляютъ смѣсь изъ крахмала и разведенной сѣрной кислоты и нагрѣваютъ ее при посредствѣ струи пара до тѣхъ поръ, пока жидкость болѣе не окрашивается въ синій цвѣтъ іодомъ и со спиртомъ не образуетъ осадка.

Потомъ насыщаютъ жидкость углеизвестковою солью, процѣживаютъ ее, выпариваютъ до густоты сиропа и кристаллизуютъ.

Можно, впрочемъ, приготовить глюкозу и изъ клѣтчатки. Для этого слѣдуетъ предварительно растворить клѣтчатку въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, потомъ разбавить жидкость водою, насытить часть кислоты и привести операцію къ концу, нагрѣвая жидкость въ продолженіе двѣнадцати часовъ до 100°.

Процессъ превращенія крахмала въ глюкозу удалось подробнѣе изучить только въ послѣднее время. Долгое время химики думали, что сначала крахмалъ превращается въ декстринъ, который въ свою очередь поглощаетъ одну частицу воды (H^2O) и переходитъ въ глюкозу. Но замѣчательныя работы, недавно опубликованныя г. Мусклюсомъ, показываютъ, что этотъ взглядъ на образованіе глюкозы не основателенъ. Г. Мусклюсъ нашелъ, что діастазъ производитъ распаденіе крахмала на глюкозу и декстринъ и сравниваетъ это явленіе съ дѣйствіемъ воды на сложные эѳиры или жирныя вещества. Послѣ такого распаденія крахмала, декстринъ въ свою очередь частью можетъ пре-

вращаться въ сахаръ. При употребленіи діастаза процесъ превращенія въ сахаръ всегда неполонъ; но онъ происходитъ весьма удобно въ присутствіи кислотъ, которыя облегчаютъ переходъ образовавшагося декстрина въ сахаръ.

Глюкоза легко растворяется въ водѣ; она въ этой жидкости растворяется впрочемъ труднѣе, чѣмъ тростниковый сахаръ. Одна часть глюкозы требуетъ для растворенія одну часть съ третью холодной воды. Она также растворяется въ кипящемъ спиртѣ; въ холодномъ же спиртѣ она растворяется значительно хуже.

Водный растворъ глюкозы принимаетъ, при выпариваніи, видъ спирта, изъ котораго осаждаются кристаллы весьма медленно.

Окристаллованная глюкоза состоитъ изъ мелкихъ бородавокъ, содержащихъ одну частицу кристаллизаціонной воды. При 70° — 80° она плавится въ этой водѣ и теряетъ ее.

Глюкоза вращаетъ плоскость поляризаціи вправо, частичная сила вращенія ея $= + 56°$

Сухая глюкоза можетъ быть нагрѣта до 120° и даже до 130°, не подвергаясь никакому измѣненію. При 140° она теряетъ воду и превращается въ карамель, но при дальнѣйшемъ нагрѣваніи она даетъ тѣ же продукты разложенія, какъ и тростниковый сахаръ.

Если продолжительно кипятить глюкозу съ разведенными кислотами: сѣрною или соляною, то она измѣняется, образуя соединенія кислотныя и ульминовыя. Если это превращеніе происходитъ въ прикосновеніи съ воздухомъ, то между прочимъ образуется муравьиная кислота.

Холодная крѣпкая сѣрная кислота не обугливаетъ глюкозу, но превращаетъ ее въ сочетанную кислоту.

Основанія щелочныя и щелочно-земныя легко вступаютъ съ глюкозой въ химическія соединенія, разлагающіяся, впрочемъ, уже при температурѣ кипѣнія. Тѣла эти получаются путемъ растворенія основанія въ растворѣ глюкозы и осажденія продуктовъ соединенія дѣйствіемъ спирта. Такимъ образомъ удалось получить баритовый глюкозатъ $(C^6H^{12}O^6)^2(BaO)^3 + 2\,aq$ и известковый глюкозатъ $(C^6H^{12}O^6)^2 (CaO)^3 + 2\,aq$.

Окись свинца даетъ съ глюкозою соединеніе, соотвѣтствующее формулѣ:

$$\left.\begin{matrix} C^6H^{6\,vi} \\ C^6H^{6\,vi} \\ Pb^3 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^{12}$$

Растворъ глюкозы разлагаетъ, при нагрѣваніи, мѣднокаліевую соль винной кислоты; онъ же разлагаетъ, при обыкновенной температурѣ, смѣсь ѣдкаго кали съ сѣрномѣдною солью окиси.

Глюкоза соединяется съ хлористымъ натріемъ, и образуется окристаллованное тѣло, составъ котораго выраженъ въ формулѣ $(C^6H^{12}O^6)^2 NaCl + aq$.

При кипяченіи глюкозы съ перекисью свинца, замѣчается отдѣленіе угольнаго ангидрита, сопровождающееся образованіемъ свинцовыхъ солей муравьиной и угольныхъ кислотъ.

Хлоръ и хлорныя соединенія дѣйствуютъ на глюкозу разрушительно, обугливая ее.

Кислоты: *масляная*, *уксусная*, *стеариновая* и *бензойная*, будучи нагрѣваемы съ глюкозою въ продолженіе пятидесяти или шестидесяти часовъ до 100° до 120°, вступаютъ въ соединеніе съ этимъ тѣломъ, сопровождающееся отдѣленіемъ воды. Тѣла, при этомъ образующіяся, аналогичны сложнымъ эѳирамъ и названы были г. Бертло глюкозидами.

Левюлозъ $C^6H^{12}O^6$. Левюлозъ заключается вмѣстѣ съ глюкозою въ превращенномъ сахарѣ, меду и въ сахарѣ кислыхъ плодовъ. Его извлекаютъ изъ этихъ смѣсей весьма простымъ способомъ, описаннымъ г. Дюбренфо (Dubrunfaut). Для этого растворяютъ 10 гр. превращеннаго сахара въ 100 гр. воды и примѣшиваютъ къ раствору 6 гр. гашеной извести. Чрезъ нѣкоторое время вся масса значительно густѣетъ, ее подвергаютъ дѣйствію пресса и собираютъ твердую часть, состоящую изъ известковой соли левюлоза. Глюкоза цѣликомъ остается въ растворѣ. Известковую соль размѣшиваютъ въ водѣ и разлагаютъ ее, пропуская сквозь жидкость струю угольнаго ангидрита; тогда въ растворъ переходитъ чистый левюлозъ, его фильтруютъ и кристаллизуютъ.

Левюлозъ можетъ быть полученъ въ чистомъ видѣ еще и другимъ, болѣе короткимъ путемъ, обработывая инулинъ разведенными кислотами. Инулинъ есть вещество, похожее на крахмалъ, которое заключается въ корняхъ георгинъ и топинамбура.

Левюлозъ получается въ видѣ сиропообразной массы, расплывающейся на воздухѣ и не кристаллизующейся. Левюлозъ весьма легко растворяется въ водѣ и въ обыкновенномъ спиртѣ, но труднѣе растворяется въ спиртѣ абсолютномъ. Онъ на вкусъ значительно слаще глюкозы.

Сила вращенія плоскости поляризаціи, свойственная левюлозу при 15°, = — 106; она, впрочемъ, значительно измѣняется съ температурою. При 90° она уменьшается на половину и равна, слѣдовательно, — 53.

Такъ какъ дѣйствіе глюкозы на плоскость поляризаціи съ температурою не измѣняется, то въ превращенномъ сахарѣ, представляющемъ собою смѣсь равныхъ вѣсовыхъ количествъ глюкозы съ левюлозомъ, не трудно замѣтить варіаціи въ вращающей силѣ, свойственной левюлозу. И дѣйствительно, вращающая сила превращеннаго сахара при 15° = — 25, при 52° вдвое менѣе, при 90° она равна нулю, а при температурѣ болѣе высокой наступаетъ вращеніе плоскости поляризаціи въ противоположную сторону.

Нагрѣтый выше 100°, левюлозъ начинаетъ разлагаться, образуя тѣ же продукты разложенія, какъ и глюкоза; онъ соединяется съ известью, превращаясь въ тѣло, нерастворимое въ водѣ.

Составъ этого тѣла выраженъ въ формулѣ: $(C^6H^{12}O^6)^2(CaO)^3$.

Подъ вліяніемъ высокой температуры или кислотъ левюлозъ измѣняется легче глюкозы; но онъ труднѣе поддается дѣйствіямъ ферментовъ и щелочей. Сопротивленіемъ, оказываемымъ имъ дѣйствію ферментовъ, воспользовались съ цѣлію приготовить его въ чистомъ видѣ. Если, во время процесса броженія, нѣсколько разъ опредѣлить вращательную силу жидкости, то замѣтимъ, что чрезъ нѣкоторый срокъ вращеніе влѣво достигаетъ крайняго предѣла и потомъ начинаетъ уменьшаться. Остановивъ въ этотъ моментъ процессъ броженія, не трудно будетъ опредѣлить, что вся глюкоза успѣла разложиться, и что въ жидкости заключается одинъ только левюлозъ.

Мальтозъ $C^6H^{12}O^6$. При добываніи глюкозы дѣйствіемъ діастаза на крахмалъ получается продуктъ, который имѣетъ вращательную способность, втрое большую противъ обыкновенной глюкозы. Продолжительнымъ дѣйствіемъ разведенныхъ кислотъ, мальтозъ превращается въ обыкновенную глюкозу. Различія, замѣченныя въ свойствахъ глюкозы и мальтоза, намъ кажутся, впрочемъ, недостаточно значительными, чтобы возможно было бы составить изъ мальтоза отдѣльный видъ. Но мальтозъ не есть также изомеръ глюкозы, это по всей вѣроятности аллотропическое состояніе послѣдняго тѣла.

Галактозъ $C^6H^{12}O^6$. Если въ продолженіе нѣкотораго времени кипятить лактозъ съ разведенными минеральными кислотами, то тѣло это превращается въ новый видъ сахара, весьма легко подвергающійся броженію и называемый галактозомъ. Составъ галактоза представленъ въ формулѣ: $C^6H^{12}O^6$.

Онъ кристаллизуется легче глюкозы; сила вращенія плоскости поляризаціи въ правую сторону = + 83°,3; въ водѣ онъ растворяется и нѣсколько растворимъ въ холодномъ спиртѣ. Главный отличительный характеръ этого сахара есть тотъ, что онъ при окисленіи азотною кислотою превращается въ слизевую кислоту.

Маннитозъ $C^6H^{12}O^6$. Мы уже видѣли, что при окисленіи маннита платиновою чернью, получается смѣсь маннитовой кислоты и сахара непосредственно способному къ броженія. Чтобъ отдѣлить этотъ сахаръ отъ маннитовой кислоты, слѣдуетъ насытить ее известью, осадить спиртомъ, выпарить процѣженную жидкость и во второй разъ осаждать спиртомъ, приводя ее предварительно до состоянія сиропа. Потомъ процѣживаютъ снова и выпариваютъ до-суха.

Маннитозъ имѣетъ видъ спирта и не кристаллизуется. Онъ совершенно не дѣйствуетъ на поляризованный лучъ и показываетъ всѣ реакціи остальныхъ глюкозъ.

Полиглюкозовые спирты.

Къ стр. 107. Рѣшеніе вопроса о томъ, что тростниковый сахаръ и его изомеры принадлежатъ къ спиртамъ десятиатомнымъ, значительно подвинулся впередъ съ того времени, какъ удалось г. Шюценбергеру приготовить уксусныя производныя тростниковаго сахара, крахмала и клѣтчатки, нагрѣвая смѣсь этихъ тѣлъ съ уксуснымъ ангидритомъ въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ при температурѣ, не превышающей точку кипѣнія этого ангидрита.

Изученіе важнѣйшихъ полиглюкозовыхъ спиртовъ.

Тростниковый сахаръ, или сахарозъ $C^{12}H^{22}O^{11}$. Тростниковый сахаръ заключается въ соку сахарнаго тростника, сорго, маиса, свекловицы, моркови и сахарнаго клена.

До послѣднихъ годовъ полагали, что кислые плоды не содержатъ и слѣдовъ тростниковаго сахара, но въ 1861 году г. Бюньє (Buignet) показалъ: 1) что большая часть кислыхъ плодовъ содержитъ довольно значительное количество этого сахара; 2) что, кромѣ того, они содержатъ превращенный сахаръ, который можетъ образоваться только изъ сахара тростниковаго; 3) что переходъ сахароза въ превращенный сахаръ производится не дѣйствіемъ кислотъ, но дѣйствіемъ органическаго вещества, играющаго роль фермента, и 4) что сахаръ, заключающійся въ кислыхъ плодахъ, образуется на счетъ крахмала и на счетъ дубильнаго вещества, существующихъ въ этихъ плодахъ.

Тростниковый сахаръ извлекаютъ изъ сахарнаго тростника или изъ свекловицы. Мы опишемъ, въ краткомъ очеркѣ заводскій способъ извлеченія этого вещества. Чтобы получить изъ сахарнаго тростника

сахаръ, подвергаютъ стволъ этого растенія, предварительно разрѣзанный на куски, дѣйствію пресса. Потомъ смѣшиваютъ сокъ съ нѣсколькими сотыми частями извести и нагрѣваютъ (дефекація сока), чтобы выдѣлить изъ него бѣлковыя вещества, которыя всплываютъ на поверхность жидкости въ видѣ пѣны. Въ заключеніе жидкость выпариваютъ и кристаллизуютъ.

Сахаръ, добытый по этому способу, извѣстенъ въ торговлѣ подъ названіемъ сырца. Въ портовыхъ городахъ подвергаютъ его процессу очищенія на рафиновальняхъ. Рафинировка состоитъ изъ нѣсколькихъ процессовъ: сначала сырецъ растворяютъ въ водѣ, потомъ обезцвѣчиваютъ жидкость животнымъ углемъ и бычачьей кровью, выпариваютъ и кристаллизуютъ.

Кристаллизація очищеннаго сахара производится въ коническихъ формахъ. Отвердѣвшую въ формахъ массу подвергаютъ промывкѣ, обливая ее крѣпкимъ растворомъ чистаго тростниковаго сахара въ водѣ. Растворъ этотъ, просачиваясь чрезъ сахарную голову, увлекаетъ съ собою всѣ нечистоты, и получается сахаръ совершенно чистый и бѣлый.

Способъ извлеченія сахара изъ свекловицы почти во всемъ похожъ на вышеописанный способъ полученія сахара изъ тростника, съ тою лишь разницею, что сокъ, послѣ дефекаціи, не тотчасъ подвергаютъ выпариванію, но предварительно процѣживаютъ чрезъ крупнозернистый животный уголь.

Чтобы получить сахаръ въ видѣ крупныхъ кристалловъ (сахаръ-леденецъ) оставляютъ растворъ его въ водѣ, сгущенный до 37° по ареометру Боме, въ покоѣ.

Ячменный или грудной сахаръ получается при выпариваніи сахарнаго раствора до тѣхъ поръ, пока опущенный въ него мокрый палецъ, погруженный немедленно въ холодную воду, не покроется хрупкою оболочкою. Ароматизируя этотъ сахаръ различными душистыми веществами получаютъ яблочный сахаръ.

Тростниковый сахаръ растворяется въ кипящей водѣ во всѣхъ пропорціяхъ; въ холодной водѣ онъ также легко растворяется; въ абсолютномъ спиртѣ и эѳирѣ сахаръ совершенно не растворяется. Обыкновенный спиртъ при температурѣ кипѣнія растворяетъ нѣкоторое количество его.

Тростниковый сахаръ кристаллизуется въ косыхъ ромбоидальныхъ призмахъ, весьма твердыхъ и не содержащихъ воды. Плотность его = 1,606. Онъ отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо, при чемъ частичная сила вращенія его = + 73°,8 и почти не измѣняется съ температурою.

Если нагрѣвать тростниковый сахаръ, то онъ, при температурѣ 106° плавится безъ измѣненій; но отъ продолжительнаго дѣйствія этой температуры онъ распадается на глюкозу и левюлозанъ.

$$C^{12}H^{22}O^{11} = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{6}H^{10}O^{5}$$

тростниковый сахаръ. глюкоза. левюлозанъ.

Послѣднее изъ этихъ веществъ можно извлечь изъ смѣси, если разрушить глюкозу процессомъ броженія и выпарить растворъ; въ чистомъ видѣ до сихъ поръ его, впрочемъ, еще не получили. При нагрѣваніи съ разведенными кислотами левюлозанъ превращается въ левюлозъ.

Если подвергнуть сахарозъ дѣйствію высокой температуры, то образуются продукты, извѣстные подъ названіями: карамелевой кислоты, карамелана и т. д. Эти вещества имѣютъ черный цвѣтъ; они не получены въ чистомъ видѣ и представляютъ собою результаты частичнаго сгущенія.

Кипящія разведенныя кислоты измѣняютъ направленіе вращательной силы тростниковаго сахара, обращая его въ смѣсь глюкозы въ левюлозомъ, извѣстная подъ именемъ превращеннаго сахара.

Отъ продолжительнаго дѣйствія разведенныхъ кипящихъ кислотъ на тростниковый сахаръ получаются вещеотва ульминовыя.

Жирныя кислоты, какъ напр. кислоты уксусная, масляная, стеариновая, соединяются при 120° съ сахаромъ, образуя тѣла нейтральныя, похожія на жирныя вещества; винная кислота при этихъ условіяхъ также вступаетъ въ соединеніе съ сахарозомъ. Крѣпкая сѣрная кислота, будучи приведена въ соприкосновеніе съ тростниковымъ сахаромъ, нагрѣвается, при чемъ масса чернѣетъ. При охлажденіи изъ смѣси этихъ веществъ можно извлечь сочетанную кислоту.

Кипящій уксусный ангидритъ очень быстро превращаетъ сахарозъ въ эѳиръ уксусной кислоты, составъ котораго до сихъ поръ еще не опредѣленъ путемъ анализа.

Сахарозъ вступаетъ въ химическое соединеніе съ ѣдкимъ кали, съ баритомъ, известью и т. д., образуя тѣла, которыя выдерживаютъ нагрѣваніе до 100°, не измѣняясь.

При раствореніи извести въ сахарной водѣ, образуется соединеніе, составъ котораго представленъ въ формулѣ $C^{12}H^{22}O^{11},CaO$; это соединеніе весьма легко растворяется въ водѣ. Подъ вліяніемъ жара растворъ этого тѣла свертывается и въ осадкѣ получается новое вещество: трехизвестковый сахарозъ, составъ котораго видѣнъ изъ фор-

мулы $C^{12}H^{22}O^{11}$, 3(CaO). При охлажденіи жидкости осадокъ этотъ опять переходитъ въ растворъ.

Баритовый сахарозъ $C^{12}H^{22}O^{11}$, BaO въ водѣ весьма мало растворяется. При дѣйствіи, наконецъ, на сахарный растворъ аммоніачною уксусносвинцовою солью получается тѣло такого состава: $C^{12}H^{18}Pb^{2}O^{11}$

Изъ всѣхъ этихъ соединеній легко возстановить сахарозъ въ чистомъ видѣ; стоитъ подвергнуть ихъ дѣйствію угольнаго ангидрита въ присутствіи воды.

Растворъ сахароза не возстановляетъ мѣднокаліевой соли винной кислоты; однако въ присутствіи свободныхъ щелочей сахаръ этотъ также дѣйствуетъ какъ вещество возстановляющее. Достаточно прокипятить окись серебра со смѣсью сахарной воды съ ѣдкою щелочью, чтобы получить совершенно чистое металлическое серебро.

Хлоръ дѣйствуетъ на сахаръ при температурѣ 100^0; образуются вещества чернаго цвѣта, которыя по настоящее время мало изслѣдованы. Хлорныя соединенія производятъ на сахаръ подобное же дѣйствіе.

Если облить сахаръ бромомъ и оставить смѣсь при обыкновенной температурѣ, то образуется сиропообразная масса, при чемъ цвѣтъ брома исчезаетъ. Чрезъ нѣкоторое время жидкость чернѣетъ и измѣняется. Эти наблюденія сдѣланы г. Вэнсанъ (Vincent), но имъ еще не опубликованы.

При нагрѣваніи съ хлористыми соединеніями кальція и сурьмы тростниковый сахаръ переходитъ въ превращенный.

Если подвергнуть тростниковый сахаръ дѣйствію пивныхъ дрожжей, то онъ бродитъ, переходя предварительно въ сахаръ превращенный; но броженіе происходитъ только въ разведенныхъ растворахъ.

Если подвергнуть смѣсь сахарнаго раствора съ фосфорноаммоніачною солью дѣйствію воздуха, то въ жидкости образуется ферментъ различный отъ пивныхъ дрождей. Дѣйствіемъ этого фермента сахаръ также распадается на угольный ангидритъ и обыкновенный спиртъ, но при этомъ переходъ его въ превращенный сахаръ происходитъ значительно медленнѣе. Г. Жоденъ (Jodin) замѣтилъ, что въ лѣтнее время этотъ особенный видъ броженія сопровождается образованіемъ новаго тѣла, изомернаго сахароза. Это тѣло, со свойствами котораго мы познакомимся позже, извѣстно въ наукѣ подъ названіемъ парасахароза.

Тростниковый сахаръ употребляется въ техникѣ какъ отличное средство для предохраненія растительныхъ и животныхъ продуктовъ отъ порчи.

Подъ вліяніемъ окисляющихъ веществъ онъ превращается въ кислоты щавелевую, сахарную и винную.

Превращенный сахаръ (Sucre interverti). Мы уже знаемъ, что тростниковый сахаръ измѣняется подъ вліяніемъ кислотъ и переходитъ въ превращенный. Сахаръ, образующійся при этомъ, тождественъ тому, который встрѣчается въ меду и въ кислыхъ плодахъ.

Превращенный сахаръ не кристаллизуется, но если его оставить на продолжительное время въ покоѣ, то выдѣляются кристаллы глюкозы.

Изучая левюлозъ, мы видѣли, какъ его извлечь изъ превращеннаго сахара. Кромѣ того, мы уже выше говорили объ измѣненіи вращательной силы его съ измѣненіемъ температуры.

Въ заключеніе приведемъ еще одно доказательство въ пользу общераспространеннаго мнѣнія, что превращенный сахаръ есть смѣсь глюкозы съ левюлозомъ. Если изъ превращеннаго сахара выдѣлились кристаллы глюкозы, то остальная жидкая часть сильнѣе отклоняетъ поляризованный лучъ влѣво; достаточно, впрочемъ, вновь растворить глюкозу въ жидкой части, путемъ слабаго нагрѣванія, чтобы возвратить превращенному сахару первоначальныя его свойства.

Мелитозъ $C^{12}H^{22}O^{11} + 3aq$. Мелитозъ извлеченъ былъ г. Бертло изъ австралійской манны-сахаристаго вещества, собираемаго съ нѣсколькихъ видовъ растенія Eucalyptus, растущаго въ Тасманіи.

Изъ этой манны мелитозъ приготовляется довольно легко, если обрабатывать ее водою, обезцвѣчивая растворъ животнымъ углемъ и кристаллизуя его. Кристаллы отжимаютъ между цѣдильной бумагою и очищаютъ ихъ повторенною кристаллизаціею.

Окристаллованный мелитозъ, составъ котораго соотвѣтствуетъ формулѣ $C^{12}H^{22}O^{11} + 3aq$, теряетъ при 100° двѣ частицы воды, между тѣмъ какъ послѣдняя частица отдѣляется отъ него только при 130°, но при этой температурѣ мелитозъ уже разлагается. При температурѣ болѣе высокой мелитозъ вполнѣ разлагается, превращаясь въ такіе же продукты, какіе образуются при дѣйствіи жара на другіе виды сахара.

Мелитозъ въ водѣ легко растворяется; растворы его до наступленія кристаллизаціи не принимаютъ вида сироповъ и съ спиртомъ осадка не образуютъ.

Мелитозъ отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо, сила отклоненія $= + 102°$; при нагрѣваніи съ сѣрною кислотою, въ продолженіе четверти часа, отклоняющая способность его измѣняется, не переходя, впрочемъ, въ противоположное направленіе.

Растворъ барита на мелитозъ не дѣйствуетъ при 100°; сахаръ этотъ совершенно не дѣйствуетъ на мѣднокаліевую соль винной кислоты.

Аммоніакальная уксусносвинцовая соль въ растворѣ мелитоза даетъ осадокъ.

Дымящаяся хлористоводородная кислота превращаетъ мелитозъ, при температурѣ кипѣнія, въ черныя вещества, составъ которыхъ совершенно неизвѣстенъ.

Разведенная кипящая сѣрная кислота придаетъ мелитозу способность возстановлять мѣднокаліевую соль винной кислоты.

Если жидкость, содержащую мелитозъ въ состояніи послѣдняго видоизмѣненія, выпарить, послѣ насыщенія, то получится сиропообразный, некристаллическій сахаръ, принадлежащій къ семейству глюкозъ.

При нагрѣваніи съ азотною кислотою мелитозъ превращается въ кислоты: слизевую и щавелевую. Этимъ свойствомъ онъ явственно отличается отъ тростниковаго сахара. Подъ вліяніемъ дрождей мелитозъ подвергается процесу броженія, но при этомъ образуется только половина того количества спирта и угольнаго ангидрита, которое при одинаковыхъ условіяхъ получается изъ соотвѣтствующей порціи тростниковаго сахара.

Когда броженіе кончилось, то въ жидкости остается еще одно сахаристое вещество, не бродящее, которое извѣстно подъ названіемъ эвкалина.

Если подвергнуть броженію не мелитозъ, но продуктъ дѣйствія на него разведенной сѣрной кислоты, то получится такой же результатъ, т. е. только половина массы превращается въ угольный ангидритъ, спиртъ и т. д., а въ остаткѣ получается эквалинъ въ такомъ количествѣ, которое соотвѣтствуетъ половинѣ всего вѣса вещества, введеннаго въ реакцію. Это обстоятельство заставляетъ смотрѣть на мелитозъ, превращенный кислотами, какъ на смѣсь пайныхъ количествъ эквалина съ другимъ сахаромъ, способнымъ къ броженію. Ежели этотъ взглядъ справедливъ, то можно, изъ отклоненія эквалина и превращеннаго мелитоза, путемъ вычисленія опредѣлить вращательную способность втораго сахара, способнаго къ броженію. Производя вычисленіе, нашли, что вращательная способность этого новаго сахара почти равна обыкновенной глюкозы.

Мелитозъ, слѣдовательно, содержитъ, какъ и тростниковый сахаръ, элементы двухъ другихъ болѣе простыхъ видоизмѣненій сахара.

Трегалозъ $C^{12}H^{22}O^{11} + 2$ aq. Трегалозъ извлеченъ былъ г. Бертло изъ турецкой манны, называемой трегала и собираемой съ разныхъ видовъ Echinops.

Чтобы приготовить этотъ сахаръ, обрабатываютъ трегалу кипящимъ спиртомъ. Иногда трегалозъ кристаллизуется при простомъ охлажденіи жидкости, но въ нѣкоторыхъ случаяхъ приходится для

полученія кристалловъ, выпарить жидкость и оставить ее на нѣсколько дней въ покоѣ. Кристаллы прожимаютъ между цѣдильной бумагой, снова растворяютъ ихъ въ кипящемъ спиртѣ, обезцвѣчиваютъ жидкость животнымъ углемъ, процѣживаютъ и охлаждаютъ. Трегалозъ, добытый этимъ способомъ, подвергаютъ еще дальнѣйшему очищенію повтореннымъ растворенiемъ въ кипящемъ спиртѣ.

Трегалозъ кристаллизуется въ видѣ квадратныхъ октаэдровъ, весьма твердыхъ, хрустящихъ между зубами и отличающихся сладкимъ вкусомъ. Составъ его представленъ въ формулѣ: $C^{12}H^{22}O^{11} + 2aq$. При 100° трегалозъ теряетъ кристаллизаціонную воду и превращается въ тѣло, по химическому составу ничѣмъ не отличающееся отъ тростниковаго сахара.

Если трегалозъ быстро нагрѣть до 120°, то онъ плавится; но если медленно подвергнуть его дѣйствію жара, то онъ теряетъ воду, не плавясь, и можетъ выдержать температуру въ 180° не разлагаясь. Трегалозъ вообще постояннѣе сахароза или мелитоза.

Трегалозъ легко растворяется въ водѣ; растворъ этотъ до наступленія кристаллизаціи принимаетъ видъ сиропа. Онъ нѣсколько менѣе растворяется въ кипящемъ спиртѣ, мало растворяется въ спиртѣ холодномъ и совершенно нерастворимъ въ эѳирѣ.

Трегалозъ отклоняетъ поляризованный лучъ вправо; частичная сила вращенія его = + 220°; она, слѣдовательно, втрое болѣе тростниковаго сахара. Сила вращенія, свойственная трегалозу, не измѣняется съ температурою.

Разведенная кипящая сѣрная кислота трудно дѣйствуетъ на трегалозъ; поддерживая кипѣніе въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ, можно измѣнить вращательную способность этого сахара, уменьшающуюся въ четыре раза.

Трегалозъ, при дѣйствіи на него пивныхъ дрожжей, съ трудомъ подвергается процесу броженія; но броженіе его происходитъ весьма легко, если онъ предварительно измѣненъ дѣйствіемъ кислотъ.

При 100° на трегалозъ не дѣйствуютъ ни ѣдкое кали, ни ѣдкій баритъ; онъ не возстановляетъ мѣднокаліевой соли винной кислоты. Аммоніачная уксусносвинцовая соль въ водныхъ растворахъ его образуетъ осадокъ.

Дымящаяся хлористоводородная кислота при 100° превращаетъ трегалозъ въ черную массу; такое же дѣйствіе оказываетъ при той же температурѣ крѣпкая сѣрная кислота; азотная кислота окисляетъ его, производя щавелевую кислоту. Слизевой кислоты при этой реакціи совершенно не образуется.

При 180° сахаръ этотъ дѣйствуетъ на кислоты: стеариновую, бензойную, уксусную и масляную и образуетъ тѣла, похожія на глюкозы, маннитаниды и жирныя вещества.

Мюкозъ $C^{12}H^{22}O^{11}$. Мюкозъ извлеченъ былъ г. Митчерлихомъ изъ спорыньи. Для этого толкутъ спорынью, обрабатываютъ ее водою, и примѣшиваютъ къ ней основной уксусносвинцовой соли. Потомъ ее фильтруютъ и подвергаютъ дѣйствію сѣроводорода для удаленія избытка свинца. Изъ жидкости, вновь процѣженной и выпаренной до густоты сиропа, выдѣляются кристаллы мюкоза. Эти кристаллы обмываютъ холоднымъ спиртомъ, и очищаютъ повторенною кристаллизаціею.

Мюкозъ похожъ на трегалозъ почти по всѣмъ свойствамъ, за исключеніемъ слѣдующихъ:

1) Онъ при 100° не вполнѣ обезвоживается.

2) Вращательная сила его слабѣе вращательной силы трегалоза.

Мелезитозъ $C^{12}H^{22}O^{11}$. Это вещество извлечено было г. Бертло изъ бріансонской манны, сахаристаго продукта, высачивающагося изъ лиственницы (Pinus laryx).

Чтобы получить этотъ сахаръ, обрабатываютъ бріансонскую манну кипящимъ спиртомъ и выпариваютъ жидкость до густоты экстракта. Чрезъ нѣсколько недѣль осаждаются кристаллы; ихъ прожимаютъ и очищаютъ вторичною кристаллизаціею изъ раствора въ кипящемъ спиртѣ.

Микроскопическія наблюденія показали, что кристаллы эти состоятъ изъ косыхъ ромбоидальныхъ призмъ. Они на вкусъ сладки, но значительно менѣе, чѣмъ тростниковый сахаръ, и содержатъ нѣкоторое количество кристаллизаціонной воды, опредѣлить которое не удалось, такъ какъ они на воздухѣ легко вывѣтриваются. Будучи просушено при 110°, тѣло это имѣетъ составъ, представленный въ формулѣ $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Мелезитозъ плавится при 140°, а при температурѣ нѣсколько высшей 200° разлагается, образуя такіе же продукты, какъ и остальные виды сахара.

Въ водѣ мелезитозъ весьма легко растворяется и осаждается изъ него только при сиропообразной густотѣ жидкости. Онъ нѣсколько растворяется въ кипящемъ спиртѣ, весьма мало растворяется въ холодномъ спиртѣ и вовсе не растворяется въ эѳирѣ.

Мелезитозъ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо; сила вращенія его = + 94°,1. Подъ вліяніемъ разведенныхъ кислотъ, особенно кислоты сѣрной, сила вращенія его измѣняется и становится равною обыкновенной глюкозѣ. Для того, чтобы измѣненіе это совершилось,

требуется по крайней мѣрѣ часовое дѣйствіе кислоты; оно, слѣдовательно, происходитъ медленнѣе, чѣмъ въ тростниковомъ сахарѣ, и быстрѣе, чѣмъ въ трегалозѣ. При этомъ должно замѣтить, что трегалозъ и мелезитозъ превращаются при дѣйствіи кислоты въ глюкозу одного опредѣленнаго вида, между тѣмъ какъ тростниковый сахаръ и мелитозъ при тѣхъ же условіяхъ даютъ два различные вида глюкозы.

Мелезитозъ подвергается спиртовому броженію, но весьма медленно и съ трудомъ. Но броженіе идетъ весьма легко, ежели предварительно обрабатывать его разведенными кипящими кислотами.

Ѣдкія щелочи при 100° не измѣняютъ мелезитоза, и мѣднокаліевая соль винной кислоты имъ не возстановляется. Крѣпкая сѣрная кислота обугливаетъ это сахаристое вещество при обыкновенной температурѣ; кислота хлористоводородная при температурѣ кипѣнія быстро окрашиваетъ его въ бурый цвѣтъ.

Подъ вліяніемъ азотной кислоты мелезитозъ окисляется, превращаясь въ щавелевую кислоту; но эта реакція никогда не сопровождается образованіемъ слизевой кислоты.

Молочный сахаръ, или лактозъ $C^{12}H^{22}O^{11} + aq$. Лактозъ найденъ былъ только въ молокѣ млекопитающихъ; онъ изъ этой жидкости извлекается путемъ свертыванія казеина, въ немъ заключающагося, или дѣйствіемъ небольшаго количества сѣрной кислоты. Потомъ жидкость процѣживаютъ, выпариваютъ и кристаллизуютъ. Въ заключеніе вновь растворяютъ кристаллы въ водѣ, обезцвѣчиваютъ растворъ животнымъ углемъ и подвергаютъ его вторичной кристаллизаціи.

Молочный сахаръ кристаллизуется въ косыхъ ромбоидальныхъ призмахъ, плотность которыхъ = 1,53. Онъ чистъ, прозраченъ, хруститъ между зубами и отличается довольно слабымъ, сладкимъ вкусомъ. Онъ при обыкновенной температурѣ растворяется въ 6 частяхъ воды съ отдѣленіемъ тепла; при температурѣ кипѣнія онъ растворяется въ $2^1/_2$ ч. этой жидкости.

Холодный спиртъ и эѳиръ совершенно не растворяютъ молочнаго сахара. Составъ просушенныхъ при 100° кристалловъ лактоза соотвѣтствуетъ формулѣ $C^{12}H^{22}O^{11} + aq$. При нагрѣваніи до 150° изъ нихъ выдѣляется кристаллизаціонная вода, и получается масса, которая по составу ничѣмъ не отличается отъ тростниковаго сахара. Но при этой же температурѣ лактозъ начинаетъ разлагаться, а при 170° онъ уже совершенно распадается.

Молочный сахаръ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо; сила вращенія, отнесенная къ формулѣ $C^{12}H^{22}O^{11}$, = + 59°,3. Въ растворахъ свѣже-приготовленныхъ сила вращенія въ $^5/_3$ сильнѣе вышепри-

веденнаго числа, но она быстро уменьшается и чрезъ нѣкоторое время достигаетъ предѣла.

При нагрѣваніи съ разведенными минеральными кислотами или съ крѣпкими органическими кислотами, молочный сахаръ превращается въ галактозъ, при чемъ вращательная сила его также измѣняется.

Подъ вліяніемъ дымящей хлористоводородной или крѣпкой сѣрной кислоты, лактозъ при 100° обугливается. Газообразная хлористоводородная кислота соединяется съ лактозомъ, образуя сѣрую массу, изъ которой она снова выдѣляется при дѣйствіи сѣрной кислоты.

При дѣйствіи азотной кислоты молочный сахаръ превращается въ смѣсь кислотъ: щавелевую и слизевую. Либихъ показалъ, что эта реакція сопровождается образованіемъ кислотъ: сахарной и винной.

При дѣйствіи смѣси азотной кислоты съ сѣрною, лактозъ превращается въ продуктъ нитроваго замѣщенія. Этотъ нитро-продуктъ нерастворимъ въ водѣ, но растворяется въ спиртѣ и выдѣляется изъ раствора въ кристаллахъ. При температурѣ, которая нѣсколько выше 100°, вещество это взрываетъ.

Лактозъ соединяется съ основаніями, напр. съ ѣдкимъ кали или ѣдкимъ натромъ, при чемъ на 1 пай сахара требуется 3 пая основанія.

Эти тѣла приготовляются простымъ раствореніемъ щелочи въ растворѣ молочнаго сахара и осажденіемъ жидкости спиртомъ.

Изъ соединеній, приготовленныхъ при обыкновенной температурѣ, можно извлечь молочный сахаръ въ неизмѣненномъ видѣ; но если ихъ нагрѣть до 100°, то они желтѣютъ и разлагаются на манеръ глюкозитовъ.

Если распустить сѣрномѣдную соль въ растворѣ молочнаго сахара и прибавить къ жидкости ѣдкаго кали, то образуется осадокъ, который вновь переходитъ въ растворъ. Если увеличить количество кали, то получается осадокъ, состоящій изъ закиси мѣди; образованіе этого осадка значительно ускоряется дѣйствіемъ тепла. Мѣднокаліевая соль винной кислоты также возстановляется молочнымъ сахаромъ; однако, если взять глюкозу и лактозъ въ такихъ количествахъ, въ которыхъ заключается одинаковое количество углерода, то замѣтимъ, что молочный сахаръ разлагаетъ меньше окиси мѣди, чѣмъ глюкоза. Количества возстановленной мѣди относятся между собою какъ 10 : 7.

Молочный сахаръ въ присутствіи пивныхъ дрожжей не подвергается броженію; но въ присутствіи животныхъ веществъ, нѣкоторая часть его превращается въ галактозъ, подвергающійся спиртовому броженію, между тѣмъ какъ большая часть лактоза переходитъ въ кислоты уксусную и масляную.

По наблюденіямъ г. Любольда, во время броженія молочнаго сахара, при температурѣ 15° и 20°, всегда образуется нѣкоторое количество спирта; но, по мѣрѣ проявленія въ жидкости свободной кислоты, этотъ видъ броженія ослабѣваетъ, не останавливаясь, впрочемъ, совершенно.

Аммоніачная уксусносвинцовая соль даетъ въ растворахъ молочнаго сахара осадокъ. Винная кислота вступаетъ при 100° въ химическое соединеніе съ лактозомъ.

Парасахарозъ $C^{12}H^{22}O^{11}$. Это тѣло, изомерное тростниковому сахару, образуется при слабомъ броженіи сахароза, о которомъ мы говорили выше.

Сахаръ этотъ имѣетъ слѣдующія свойства:

Парасахарозъ очень легко растворяется въ водѣ; въ спиртѣ 90° онъ почти вовсе не растворяется.

При 100° онъ принимаетъ темный цвѣтъ и повидимому нѣсколько разлагается.

Просушенный при 15° въ воздушномъ пространствѣ, онъ соотвѣтствуетъ формулѣ $C^{12}H^{22}O^{11}$. Парасахарозъ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо; вращательная сила его при 10° приблизительно $= + 108°$.

Парасахарозъ возстановляетъ мѣднокаліевую соль винной кислоты, но слабѣе, чѣмъ глюкоза или лактозъ. Количества окиси мѣди, возстановляемыя тремя этими видами сахара, относятся между собою какъ 10 : 7 : 5.

Парасахарозъ, какъ и лактозъ, принадлежитъ по свойствамъ своимъ къ тѣламъ переходнымъ отъ семейства сахароза къ семейству глюкозъ.

Разведенная сѣрная кислота при 100° не измѣняетъ парасахароза, даже послѣ продолжительнаго вліянія. Кислота хлористоводородная, напротивъ, легко окрашиваетъ растворъ его въ бурый цвѣтъ, придавая ему возстановляющее дѣйствіе, свойственное лактозу, и вращательную способность сахароза.

Ангидриты полиглюкозовыхъ спиртовъ.

Къ стр. 197. **Клѣтчатка** $C^6H^{10}O^5$. Клѣтчатка образуетъ остовъ растеній, гдѣ она смѣшана съ различными инкрустирующими веществами и минеральными солями; она составляетъ также часть вещества, извѣстнаго подъ именемъ хитина, изъ котораго состоитъ кожа суставчатыхъ животныхъ.

Химическія реакціи и составъ клѣтчатки постоянно одни и тѣ

же, но нѣкоторыя свойства ея зависятъ отъ состоянія (état d'agrégation) и перемѣняются смотря по растеніямъ, изъ которыхъ она извлечена.

Для приготовленія клѣтчатки употребляютъ хлопокъ, писчую бумагу, старое бѣлье, которые всѣ состоятъ почти исключительно изъ одной клѣтчатки. Эти тѣла очищаютъ отъ заключающихся въ нихъ инкрустирующихъ веществъ; для этого ихъ кипятятъ съ слабымъ растворомъ кали, промываютъ, оставляютъ плавать въ водѣ и пропускаютъ сквозь жидкость струю хлора. Затѣмъ вторично кипятятъ съ слабымъ растворомъ кали, промываютъ уксусной кислотой, затѣмъ кипяткомъ и наконецъ, предварительно высушивъ при 100°, спиртомъ и эѳиромъ; послѣ этихъ дѣйствій остается чистая клѣтчатка.

Чистая клѣтчатка бѣлаго цвѣта, твердое, прозрачное тѣло; нерастворима ни въ холодной водѣ, ни въ спиртѣ, ни въ эѳирѣ и маслахъ; плотность ея 1,525 и степень агрегаціи различна, смотря по происхожденію вещества.

Клѣтчатка растворяется въ голубой жидкости, которая получается, если въ аммоніакъ положить нѣсколько кусковъ мѣди и оставить смѣсь на воздухѣ; хлористоводородная кислота осаждаетъ ее изъ этого раствора, но избытокъ реактива снова растворяетъ осадокъ.

Въ чистомъ видѣ она сохраняется на воздухѣ; въ деревѣ и подъ одновременнымъ вліяніемъ азотистыхъ веществъ, съ которыми она смѣшана, воздуха и влажности, клѣтчатка претерпѣваетъ медленное сгораніе и превращается въ рыхлое, коричневаго цвѣта, вещество, называемое гнилымъ деревомъ (гнилушка).

Приведенная въ соприкосновеніе съ сѣрной или сгущенной фосфорной кислотами, клѣтчатка растворяется, не окрашиваясь. Если къ жидкости прибавить воды, насытить кислоты баритомъ и удалить избытокъ барита при помощи струи углекислаго газа, то процѣженная и выпаренная жидкость даетъ камедистый остатокъ, нерастворимый въ водѣ, изомерный клѣтчаткѣ и извѣстный подъ именемъ декстрина.

Сгущенная азотная кислота дѣйствуетъ на клѣтчатку, образуя нитро-производныя. То изъ этихъ производныхъ, которое получается вслѣдствіе болѣе полнаго замѣщенія, соотвѣтствуетъ формулѣ $C^{6n}H^{5n}(NO^2)^{5n}O^{5n}$. Эти продукты въ высшей степени взрывающіе. Приготовляемый изъ хлопка называется пироксилиномъ, или гремучимъ хлопкомъ; предполагали замѣнять имъ порохъ, но оказалось, что онъ разрываетъ орудія.

Гремучій хлопокъ, смотря по тому, при какомъ замѣщеніи получился онъ: болѣе или менѣе полномъ, бываетъ растворимъ или нерастворимъ въ смѣси спирта и эѳира. Въ растворимомъ видѣ онъ

даетъ густой продуктъ, который прилипаетъ къ веществамъ, приведеннымъ въ соприкосновеніе съ нимъ, и называется коллодіумомъ; коллодіумъ употребляется въ медицинѣ, чтобъ сблизить или соединить края раны, а равно въ свѣтописи, чтобы укрѣпить вещества на поверхности стекла.

По мнѣнію г. Бешана (Béchamp), нитро-клѣтчатка переходитъ въ обыкновенную, если ее подвергнуть дѣйствію возстановляющихъ веществъ. Если клѣтчатку перегонять въ закрытомъ сосудѣ съ кали, смоченнымъ водою, то она дастъ водородъ и древесный спиртъ; съ сплавленнымъ кали она образуетъ щавелево-каліевую соль.

Чистая клѣтчатка не окрашивается подъ вліяніемъ іода, но если сперва при помощи сгущенной сѣрной кислоты подвергнуть ее нѣкоторому расчлененію, то она окрашивается въ синій цвѣтъ іодомъ.

Клѣтчатка растворяется въ кипящемъ уксусномъ ангидритѣ, образуя сложный эѳиръ, еще не изслѣдованный.

Крахмалистое вещество $nC^6H^{10}O^5$. Это вещество встрѣчается въ видѣ зернистаго отложенія въ нѣкоторыхъ частяхъ растеній, особенно въ сѣмянныхъ оболочкахъ и сѣменодоляхъ. Въ торговлѣ различаютъ картофельный крахмалъ (fécule) и крахмалъ, получаемый изъ муки злачныхъ растеній (amidon). Кромѣ того встрѣчается еще нѣсколько экзотическихъ крахмаловъ, какъ-то: аро-рутъ, саго, тапіока и т. п.

Чтобы выдѣлить крахмалъ, заключающійся въ картофелѣ, растираютъ на теркѣ эти клубни; мякоть кладутъ на рѣшето и направляютъ на нее струю воды; крахмалъ уносится водою и вмѣстѣ съ нею стекаетъ въ пріемникъ, на днѣ котораго и осѣдаетъ. Воду сливаютъ, а осадокъ промываютъ два или три раза свѣжей водой и затѣмъ высушиваютъ.

Въ лабораторіяхъ, для полученія совершенно чистаго крахмала, его кипятятъ съ водою, содержащею въ растворѣ 0,001 ѣдкаго кали для того, чтобы удалить небольшое количество жирнаго вещества, и окончательно промываютъ спиртомъ съ водою и высушиваютъ.

Хлѣбный крахмалъ получается въ настоящее время подобнымъ же способомъ; муку превращаютъ въ тѣсто, разбавляя водою, затѣмъ тѣсто складываютъ на рѣшето и подвергаютъ дѣйствію струи воды. Прежде тѣсто заставляли бродить, азотистыя вещества дѣлались при этомъ растворимыми, и для полученія крахмала достаточно было промыть остатокъ броженія большимъ количествомъ воды. По этому способу получалось гораздо меньше крахмала, чѣмъ по-теперешнему; кромѣ того при прежнемъ способѣ крахмальное производство вредно дѣйствовало на здоровье рабочихъ по причинѣ зловонныхъ испареній, отдѣлявшихся во время броженія.

Крахмалистое вещество есть настоящее организованное вещество; подъ микроскопомъ оно является состоящимъ изъ маленькихъ зеренъ. Эти зерна состоятъ изъ плотно наложенныхъ другъ на друга слоевъ, имѣющихъ различную плотность и симетрически расположенныхъ вокругъ поверхности шарика, который называется *пупкомъ*.

Величина крахмальныхъ зеренъ весьма различна, смотря по тому, изъ какого растенія они получены; ихъ форма также различна. Подъ микроскопомъ, тщательно разсматривая форму и измѣряя діаметръ зеренъ, можно почти всегда опредѣлить ихъ происхожденіе.

Крахмалистое вещество нерастворимо въ холодной водѣ, теплая вода проникаетъ его, шарики разбухаютъ и превращаются въ студенистое вещество, извѣстное подъ именемъ клейстера; если этотъ разведенный крахмалъ разбавить водою и процѣдить, то получается жидкость, синѣющая отъ іода. Въ слѣдствіе этого полагали, что расчлененное крахмалистое вещество растворимо въ водѣ. Г. Пайенъ (Payen) показалъ, что это несправедливо. Это явленіе зависитъ единственно отъ того, что крахмалистое вещество проходитъ сквозь цѣдилки. Въ самомъ дѣлѣ, если въ такую жидкость погрузить гіацинтовыя луковицы, то только вода проникаетъ въ нихъ вслѣдствіе эндосмоса, а крахмалъ осѣдаетъ на нихъ въ твердомъ видѣ.

Слабыя кислоты совершенно расчленяютъ различные виды крахмаловъ и превращаютъ ихъ въ растворимое камедистое вещество, извѣстное подъ именемъ декстрина, которое получается также при распаденіи клѣтчатки. То же преобразованіе крахмалистаго вещества совершается при единичномъ дѣйствіи температуры въ 160°.

Нѣкоторыя разлагающіяся альмубинныя вещества, какъ напр. діастазъ, находящійся въ пророщемъ ячменѣ, производятъ ту же метаморфозу, если ихъ нагрѣвать при 70° съ водою и хлѣбнымъ крахмаломъ; въ этомъ случаѣ крахмалистое вещество, кажется, разлагается безъ остатка на глюкозу и декстринъ.

Если растирать крахмалистое вещество съ крѣпкой сѣрной кислотой, то получается сочетанная кислота, то есть, содержащая элементы взятыхъ тѣлъ, уменьшенные на одну или нѣсколько частицъ воды; при нагрѣваніи эта смѣсь обуглливается. Азотная кислота въ 1,5 плотности растворяетъ крахмалъ; если прилить воды въ этотъ растворъ, то получается бѣлый осадокъ, извѣстный подъ именемъ ксилоидина и который есть не что иное, какъ нитро-производное, соотвѣтствующее формулѣ $[C^6H^9(NO^2)O^5]^n$.

Клейстеръ, смѣшанный съ водою и бѣлковыми веществами, подвергается молочному и масляному броженію.

Подобно тростниковому сахару и клѣтчаткѣ, крахмалъ раство-

рается въ уксусномъ ангидритѣ и образуетъ уксусные эѳиры, еще не анализированные.

Декстринъ $(C^6H^{10}O^5)^n$. Декстринъ есть продуктъ распаденія различныхъ видовъ крахмала или клѣтчатки. Мы видѣли уже, какъ можно получить его при помощи этихъ веществъ.

Это камедистое тѣло растворимо въ водѣ, которой сообщаетъ свойство клейкости. Растворъ его сильно отклоняетъ вправо плоскость поляризаціи свѣта,—почему такъ и названо. Оно совершенно нерастворимо въ спиртѣ, который осаждаетъ его даже изъ раствора. Іодомъ не окрашивается.

Если къ раствору декстрина прибавить немного гидрата калія, затѣмъ нѣсколько капель слабаго раствора сѣрно-мѣдной соли окиси, то смѣсь становится бѣлой; при 85° она осаждаетъ красную кристаллическую закись мѣди. Этой реакціей декстринъ вполнѣ отличается отъ камеди.

Растворъ декстрина въ водѣ не осаждается ни среднею, ни основной уксусно-свинцовой солью; но если прибавить амміака, то осаждается свинцовое соединеніе, содержащее $(C^6H^{10}O^5PbO)^n$.

Если декстринъ поддерживать въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ на точкѣ кипѣнія съ слабыми хлористоводородной или сѣрной кислотами, то онъ поглощаетъ элементы воды и превращается въ глюкозу.

$$\underset{\text{декстринъ.}}{(C^6H^{10}O^5)^n} + \underset{\text{вода,}}{nH^2O} = \underset{\text{глюкоза.}}{nC^6H^{12}O^6}$$

Прибавленіе къ шести-атомнымъ спиртамъ.

Сахариметрія. Сахариметрія имѣетъ предметомъ: 1) опредѣлить: заключаетъ ли данное тѣло тростниковый сахаръ или сахаръ изъ семейства глюкозъ; 2) узнать: не смѣшанъ ли тростниковый сахаръ съ глюкозой; 3) опредѣлить количества этихъ веществъ, когда они встрѣчаются отдѣльно или въ смѣси.

Легко опредѣлить тростниковый сахаръ или глюкозу, подвергая дѣйствію пивныхъ дрождей содержащую ихъ жидкость. Въ такомъ случаѣ образуется спиртъ и угольный ангидритъ.

Можно также непосредственно опредѣлить глюкозу при помощи реактивовъ, о которыхъ скажемъ, и при помощи которыхъ обнаруживаютъ равнымъ образомъ присутствіе тростниковаго сахара, послѣ превращенія его при помощи кипящей слабой сѣрной кислоты, или хлористоводородной кислоты.

Если требуется открыть присутствіе глюкозы, одной или смѣшанной съ тростниковымъ сахаромъ, то слѣдуетъ пользоваться однимъ изъ слѣдующихъ способовъ:

Сахаристый растворъ кипятятъ съ кали или натромъ; коричневое окрашеніе при этомъ обнаруживаетъ присутствіе глюкозы.

Лучше употреблять мѣдно-каліевую соль винной кислоты въ щелочномъ растворѣ. Этотъ реактивъ при кипѣніи не дѣйствуетъ на сахаръ; между тѣмъ какъ при тѣхъ же условіяхъ, глюкоза или превращенный сахаръ осаждаютъ изъ него красную закись мѣди. Это очень чувствительный реактивъ.

Совѣтуютъ также употреблять двухромистокаліевую соль.

Подъ вліяніемъ этого соединенія, растворъ тростниковаго сахара зеленѣетъ при охлажденіи смѣси, сдѣланной при точкѣ кипѣнія. Растворъ глюкозы не получаетъ въ этомъ случаѣ зеленаго окрашенія. Достаточно, чтобы въ тростниковомъ сахарѣ заключалась треть его вѣса глюкозы, чтобы онъ пересталъ обнаруживать характеризующее его зеленое окрашеніе. Если глюкозы содержится менѣе трети, то окрашеніе появляется, только оно гораздо блѣднѣе, чѣмъ въ случаѣ съ чистымъ тростниковымъ сахаромъ.

Самая важная часть сахариметріи состоитъ въ опредѣленіи относительныхъ количествъ сахара и глюкозы. Способы количественнаго опредѣленія основаны или на химическихъ, или на физическихъ свойствахъ этихъ тѣлъ.

Способы химическіе. А. *Броженіе.* Этотъ способъ анализа болѣе не употребляется; онъ не точенъ. Онъ состоялъ въ томъ, что заставляли бродить извѣстное вѣсовое количество чистаго сахара и измѣряли или количество образовавшагося угольнаго ангидрита, или количество спирта при помощи стоградуснаго спиртомѣра. Затѣмъ заставляли бродить анализируемое вещество и заключали о вѣсѣ сахара по объему угольнаго ангидрита или по вѣсу спирта, доставлявшагося броженіемъ.

Когда вещество содержало одновременно и сахаръ и глюкозу, то сперва опредѣляли вѣсъ смѣси при помощи перваго броженія, затѣмъ разрушали глюкозу кипяченіемъ въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ со щелочью; при помощи втораго броженія опредѣляли вѣсъ тростниковаго сахара, вѣсъ же глюкозы получался изъ разности.

В. *Способъ г. Баресвиля* (Barreswil). Нынѣ предпочитаютъ способъ г. Баресвиля. Этотъ способъ основанъ на возстановленіи глюкозой щелочныхъ растворовъ мѣдныхъ солей. Образуютъ растворъ изъ 40 гр. чистой кристаллической сѣрномѣдной соли, 600 или 700 гр.— ѣдкаго натра въ 1,2 плотности и 160 гр. средней виннокаліе-

вой соли, растворенной въ маломъ количествѣ воды. Приливаютъ мало-по-малу мѣдный растворъ въ щелочную жидкость, и къ смѣси прибавляютъ такое количество воды, чтобы она заняла 1154,5 кубическихъ сантиметровъ при 15°.

Для титрированія этой жидкости, превращаютъ нѣкоторое вѣсовое количество сахара-леденца; измѣривъ объемъ, растворъ помѣщаютъ въ раздѣленную на градусы бюретку и затѣмъ приливаютъ его по каплѣ въ небольшой шаръ, содержащій кипящую смѣсь изъ 10 куб. сантиметровъ заключающей мѣдь жидкости и 40 куб. сантиметровъ перегнанной воды. Образуется осадокъ сперва желтый, потомъ красный, который занимаетъ дно сосуда. Операцію прекращаютъ, когда заключающая мѣдь жидкость обезцвѣчена, и изъ количества употребленной сахаристой жидкости выводятъ вѣсовое количество сахара, соотвѣтствующее 10 куб. сантиметрамъ этой жидкости. Обыкновенно, когда жидкость приготовлена въ указанныхъ нами пропорціяхъ, 10 куб. сантиметровъ соотвѣтствуютъ 0.050 сухой глюкозы.

Когда титръ жидкости установленъ, то весьма легко опредѣлить количество сахара, заключающееся въ какой-нибудь жидкости, если только она не содержитъ въ то же время другихъ тѣлъ, способныхъ возстановлять мѣдно-каліевыя соли винной кислоты. Достаточно опредѣлить при помощи тожественной съ предъидущею операціи, сколько требуется употребить этой сахаристой жидкости для обезцвѣчиванія извѣстнаго объема вышесказаннаго реактива.

Если требуется анализировать смѣсь тростниковаго сахара и возстановляющаго сахара, то сперва опредѣляютъ количество возстановляющаго сахара, потомъ превращаютъ тростниковый сахаръ и производятъ новое опредѣленіе. Вычитая изъ полнаго количества сахара, полученнаго при этой второй операціи, количество возстановляющаго сахара, опредѣленное при первой, получимъ количество тростниковаго сахара.

Для полноты, мы должны упомянуть о способахъ гг. Пелиго и Дюбрэнфо.

C. *Способъ г. Пелиго.* Г. Пелиго совѣтуетъ насыщать сахаристыя жидкости известью, затѣмъ опредѣлять количество этого основанія при помощи титрированнаго раствора сѣрной кислоты, и заключать о количествѣ сахара по количеству извести. Этотъ способъ не даетъ точныхъ результатовъ, потому что известковый сахаръ, растворенный въ водѣ, есть соединеніе непостоянное.

D. *Способъ г. Дюбрэнфо* (Dubrunfaut). Способъ г. Дюбрэнфо гораздо точнѣе. Этотъ химикъ совѣтуетъ кипятить анализируемую жидкость съ титрированнымъ растворомъ ѣдкаго натра. Затѣмъ опредѣляютъ

количество свободнаго натра при помощи титрированнаго раствора сѣрной кислоты; это позволяетъ вычислить вѣсъ щелочи, вошедшей въ соединеніе съ кислотами, производными отъ глюкозы. Отсюда выводятъ вѣсъ этого послѣдняго сахара; отношеніе между вѣсомъ глюкозы и вѣсомъ натра, превращеннаго въ среднюю соль, опредѣляется предварительнымъ опытомъ.

По окончаніи этой первой операціи, кипятятъ новое количество анализируемой жидкости съ слабой сѣрной кислотой, ради превращенія тростниковаго сахара, и опредѣляютъ снова, по тому же способу, количество возстановляющаго сахара по количеству полученнаго вещества. Здѣсь необходимо вычитать изъ вѣса соединеннаго натра вѣсовое количество, послужившее для насыщенія титрированнаго раствора сѣрной кислоты. Тростниковый сахаръ опредѣляется изъ разности.

Оптическая сахариметрія. Въ первомъ томѣ этого сочиненія мы уже опредѣлили (стр. 13), что разумѣется подъ веществомъ, отклоняющимъ плоскость поляризаціи вправо и влѣво, и вообще, что разумѣется подъ веществомъ, дѣйствующимъ на поляризованный свѣтъ.

Г. Біо показалъ, что если вещество отклоняетъ плоскость поляризаціи свѣта, то всегда существуетъ прямое отношеніе между 1) наблюдаемымъ отклоненіемъ, 2) толщиною вещества, 3) его плотностью, 4) его удѣльною вращательною силою. Эта удѣльная сила есть не что иное, какъ отклоненіе плоскости поляризаціи, которое произвело бы наблюдаемое вещество, если бы его толщина равнялась единицѣ, и его плотность была бы также приведена къ единицѣ достодолжнымъ видоизмѣненіемъ разстоянія между его частицами.

Изъ этого опредѣленія слѣдуетъ, что для того, чтобы найти частичную вращательную силу какого-нибудь вещества извѣстной плотности d и толщины l, слѣдуетъ раздѣлить наблюдаемое отклоненіе α на плотность и толщину, какъ указываетъ равенство

$$(1) \qquad \rho = \frac{\alpha}{dl},$$

въ которомъ ρ есть искомая удѣльная вращательная сила.

Въ какомъ-нибудь растворѣ, d изображаетъ плотность растворен-наго оптически-дѣйствующаго (активнаго) вещества. Эту плотность легко вычислить, если извѣстны вѣсъ вещества p и объемъ раствора v; активное вещество занимаетъ, въ самомъ дѣлѣ, тотъ же самый объемъ, что весь растворъ, и его плотность дается уравненіемъ

$$(2) \qquad d = \frac{p}{v}.$$

Если въ уравненіи (1) мы замѣстимъ d соотвѣтствующимъ ему выраженіемъ, то получимъ

$$(3) \qquad \rho = \frac{\frac{\alpha}{pl}}{v} = \frac{\alpha v}{lp}$$

уравненіе, позволяющее опредѣлить ρ, когда α, v, l, p извѣстны. Обратно, если ρ извѣстна и неизвѣстна одна изъ величинъ α, v, l, p, то можно опредѣлить эту неизвѣстную величину; напримѣръ, вѣсъ выведется изъ уравненія

$$(4) \qquad p = \frac{\alpha v}{\rho l}.$$

Приложимъ эти данныя къ анализу сахаровъ.

Мы знаемъ, что тростниковый сахаръ отклоняетъ вправо плоскость поляризаціи свѣта, и что его удѣльная вращательная сила равна $+ 73,8$; если у насъ имѣется растворъ этого тѣла, и растворъ этотъ, при наблюденіи на сахариметрѣ, въ трубкѣ, которой вмѣстимость и длина извѣстны, даетъ отклоненіе $= \alpha'$, то намъ стоитъ только замѣнить въ формулѣ (4) общія значенія α, v, ρ, l значеніями, найденными изъ опыта; исполнивъ вычисленія, мы получимъ вѣсъ заключающагося въ растворѣ сахара.

Предположимъ теперь, что тростниковый сахаръ смѣшанъ съ глюкозой, которая, подобно ему, отклоняетъ вправо; для того, чтобы узнать относительныя количества этихъ двухъ сахаровъ, слѣдуетъ опредѣлить, какая часть принадлежитъ каждому изъ нихъ въ полномъ отклоненіи.

Чтобы узнать это, тростниковый сахаръ превращаютъ, нагрѣвая растворъ въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ при 68° съ 0,1 хлористоводородной кислоты; послѣ чего снова замѣчаютъ отклоненіе α'', даваемое жидкостью. Но такъ какъ жидкость сдѣлалась болѣе разведенной вслѣдствіе прибавленія хлористоводородной кислоты, то наблюдаемое отклоненіе α'' слѣдуетъ замѣнить $\frac{10}{9}\alpha''$.

Такимъ образомъ будемъ имѣть всѣ необходимыя для вычисленія данныя.

Отклоненіе α' до превращенія равно суммѣ индивидуальныхъ отклоненій x тростниковаго сахара и y глюкозы. Послѣ превращенія $\frac{10}{9}\alpha''$ изображаетъ отклоненіе y глюкозы, которое не перемѣнилось, уменьшенное вращеніемъ влѣво, зависящимъ отъ превращеннаго са-

хара. Это вращенiе равно rx, если примемъ, что вѣсовое количество тростниковаго сахара, отклоняющаго на x, даетъ количество некристаллическаго сахара, отклоняющаго на rx (гдѣ r опредѣлено изъ опыта).

Итакъ, можно установить два уравненiя:

$$\text{До превращенiя,}\quad x + y = \alpha',$$
$$\text{Послѣ превращенiя,}\quad y - rx = \alpha'' \times \frac{10}{9},$$

которыхъ достаточно для опредѣленiя обоихъ неизвѣстныхъ.

Если бы тростниковый сахаръ, вмѣсто того, чтобы быть смѣшаннымъ съ глюкозой, былъ смѣшанъ съ превращеннымъ сахаромъ, который вращаетъ влѣво, то вышенаписанныя уравненiя получили бы слѣдующiй видъ:

$$\text{До превращенiя,}\quad x - y' = \alpha';$$
$$\text{По превращенiи,}\quad y' + rx = \alpha'' \times \frac{10}{9}.$$

y' изображаетъ отклоненiе, производимое превращеннымъ сахаромъ. Такъ какъ вращательная сила этого послѣдняго сильно перемѣняется съ температурой, г. Клерже (Clerget) построилъ таблицы поправокъ, которыя позволяютъ оперировать при любой температурѣ.

Въ настоящее время приборъ г. Бiо часто замѣняютъ приборомъ г. Солейля. Въ этомъ сахарометрѣ, котораго я описывать не стану, передъ призмой-анализаторомъ устанавливается двойной кварцъ, образованный изъ двухъ кварцевыхъ пластинокъ, одной вращающей вправо, другой вращающей влѣво. Кварцъ обрѣзанъ пластинками, и подымая ту или другую изъ нихъ, можно уменьшить или увеличить толщину, которую она представляетъ свѣтовымъ лучамъ. Находясь на одномъ уровнѣ, обѣ эти пластинки взаимно компенсируютъ другъ друга; если тогда установить достодолжнымъ образомъ призму-анализаторъ, то получается окрашенiе, служащее исходной точкой сравненiя и которое называется *чувствительнымъ оттѣнкомъ*.

При употребленiи прибора пластинки должны быть точно уравнены и установлены при чувствительномъ оттѣнкѣ, и тогда на пути свѣтоваго луча устанавливаютъ трубку, содержащую испытуемое вещество. Чувствительное окрашенiе тогда разрушается, и чтобы снова получить его, слѣдуетъ уменьшить толщину кварцевой пластинки, вращающей въ ту же сторону, что испытуемое вещество. Скала, снабженная нонiусомъ, указываетъ уменьшенiе толщины въ сотыхъ доляхъ миллиметра; отсюда выводится количество сахара, находящагося въ

растворѣ. Предварительно опредѣлено изъ опыта, какое количество сахара соотвѣтствуетъ извѣстной толщинѣ кварца.

Описанный нами сахарометрическій процессъ, если только его можно примѣнить въ данномъ случаѣ, есть наиточнѣйшій. Къ несчастію, присутствіе постороннихъ активныхъ веществъ, или окрашеніе испытуемыхъ жидкостей, дѣлаетъ его неточнымъ и даже невозможнымъ. Впрочемъ, въ большинствѣ случаевъ, можно устранить вредное дѣйствіе окрашенія, осаждая уксусной солью свинца, которая увлекаетъ окрашивающія вещества, и процѣживая жидкость послѣ осажденія.

Къ стр. 112. **Одноатомные меркаптаны и ихъ эѳиры.** Недавно г. Эфеле (Oefele) показалъ, что сѣрнистый этилъ можетъ относиться какъ двухатомный радикалъ. Если это тѣло нагрѣвать съ іоднстымъ этиломъ и небольшимъ количествомъ воды, то оно соединяется съ нимъ и образуетъ соединеніе $(C^2H^5)^3SI$, которое происходитъ вслѣдствіе прямаго присоединенія элементовъ составляющихъ тѣлъ. Іодъ этого тѣла можетъ быть замѣненъ хлоромъ, бромомъ, гидроксиломъ и т. д., при чемъ происходитъ цѣлый рядъ соединеній, которыя всѣ содержатъ одноосновный радикалъ $(C^2H^5)^3S'$; существованіе такого радикала есть новое доказательство четырехатомности сѣры, которую мы первые приняли.

Амины, производимые отъ спиртовыхъ радикаловъ.

Къ стр. 127. Эти соединенія получаются въ видѣ азотныхъ солей; тѣ изъ нихъ, которыя аналогичны съ діазо-бензоломъ, могутъ быть приготовлены не только дѣйствіемъ азотистой кислоты на тѣла, аналогичныя съ діазо-фенилъ-діаминомъ, но также прямымъ дѣйствіемъ азотистой кислоты на азотныя соли первичныхъ ароматическихъ алкалоидовъ, растворенныхъ въ азотной кислотѣ и хорошо охлажденныхъ.

$$\underset{\text{фениламинъ.}}{C^6H^7N^2} + \underset{\text{азотистая кислота.}}{NHO^2} = \underset{\text{вода.}}{2H^2O} + \underset{\text{діазо-бензолъ.}}{C^6H^4N^2}$$

При кипяченіи съ водою, діазо-бензолъ и тѣла аналогическія выдѣляютъ азотъ и образуютъ гидратъ радикала, который заключался въ алкалоидѣ, отъ котораго они происходятъ;

$$C^6H^4N^2 + H^2O = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\ H\end{matrix}\right\}O + N^2$$

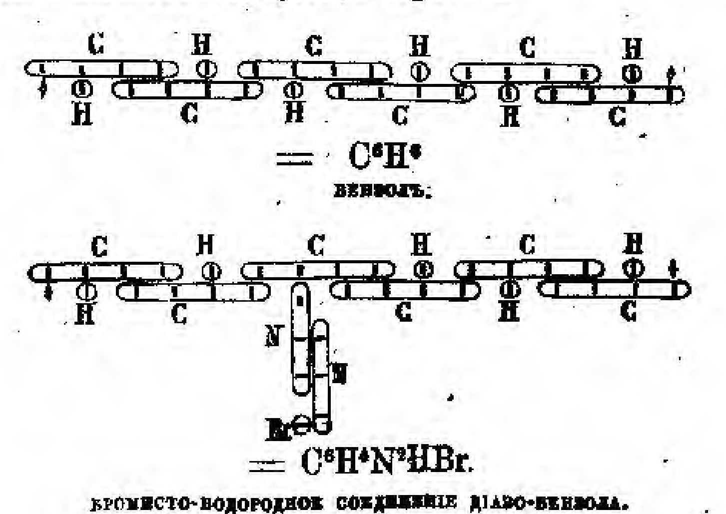
діазо-бензолъ. вода. фенолъ (гидратъ-фенила). азотъ.

Обрабатываемые кислотами хлористо-водородиой, бромисто-водородной и іодисто-водородной, они образуютъ бромистое, хлористое или іодистое соединеніе радикала, который заключался въ первоначальномъ алколоидѣ:

$$C^6H^4N^2 + HBr = C^6H^5Br + N^2$$

діазо-бензолъ. бромисто-водородная кислота. бромистый фенилъ. азотъ.

Г. Грисъ (Griess), открывшій эти соединенія, принимаетъ, что они происходятъ отъ основнаго углеродистаго водорода ряда замѣненіемъ H^2 посредствомъ N^2. Г. Кекуле, съ другой стороны, основываясь на томъ, что еще не доказано, что эти тѣла могутъ существовать въ свободномъ состояніи, такъ какъ они получены только въ видѣ солей *), разсматриваетъ ихъ иначе. Онъ думаетъ, что въ основномъ углеродистомъ водородѣ атомъ водорода замѣщенъ одной изъ трехъ атомностей атома азота (разсматривая его за трехатомный). Двѣ остающіяся атомности насыщаются двумя атомностями втораго атома азота и оставшаяся свободной атомность въ этомъ второмъ атомѣ азота насыщается хлоромъ, бромомъ или солероднымъ остаткомъ азотной кислоты, какъ показываютъ слѣдующіе чертежи:



$= C^6H^6$

бензолъ.

$= C^6H^4N^2HBr.$

бромисто-водородное соединеніе діазо-бензола.

*) Продуктъ, описанный какъ свободный діазо-бензолъ, еще не анализированъ.

Гипотеза г. Кекуле прекрасно объясняетъ реакціи этихъ тѣлъ. Ограничимся однимъ примѣромъ: если дѣйствовать на нихъ бромистоводородной кислотой, то образуется сперва вышенаписанное бромистоводородное соединеніе; затѣмъ азотъ выдѣляется въ свободномъ видѣ и оставляетъ бромъ. Этотъ послѣдній соединяется съ углемъ въ томъ мѣстѣ, гдѣ предварительно находился азотъ, и образуетъ бромистый фенилъ.

Дѣйствіе азотистой кислоты на аммоніаки высшей степени замѣщенія еще до сихъ поръ неизвѣстно.

Къ стр. 128. 9) Если первичный ароматическій монаминъ подвергнуть одновременному дѣйствію уксусной кислоты и треххлористаго фосфора, то сперва образуется хлористый ацетилъ, который превращаетъ часть алкалоида въ амидъ, содержащій радикалъ ацетилъ и радикалъ, первоначально заключавшійся въ монаминѣ (Гофманъ).

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

анилинъ. — хлористый ацетилъ. — хлористоводородная кислота. — фенилъ-ацетамидъ.

Треххлористый фосфоръ дѣйствуетъ затѣмъ на смѣсь первичнаго неразложившагося алкалоида и амида, образовавшагося при первой фазѣ реакціи. Онъ отнимаетъ элементы частицы воды; кислородъ доставляется кислотнымъ радикаломъ, и одинъ изъ двухъ H доставляется частицей монамина, а другой частицей амида. Кислотный радикалъ, лишенный O'', становится тогда трехатомнымъ и связываетъ двѣ частицы, образуя діаминъ:

$$\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^7H^7 \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2H^{3'''} \\ (C^7H^7)^2 \\ H \end{matrix}\right\} N^2$$

толуидинъ. — бензилъ-ацетамидъ. — вода. — этиленъ-дибензилъ-діаминъ.

При тѣхъ же условіяхъ вторичные ароматическіе мономиды подвергаются аналогическому превращенію, только продуктъ не заключаетъ уже типическаго водорода.

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2H^{3'''} \\ C^6H^5 \\ (C^6H^5)^2 \end{matrix}\right\} N^2$$

дифениламинъ. — фенилъ-ацетамидъ. — вода. — этиленъ-трифенилъ-діаминъ.

Монамины, происходящіе отъ одноосновныхъ спиртовъ.

Къ стр. 129. **Псевдо-амиламинъ.** Г. Вюрцъ, перегоняя ціанистый эѳиръ съ кали, получилъ амилевый псевдоспиртъ. Противоположно тому, что можно было ожидать, основываясь на свойствахъ псевдо-спиртовъ, не удается разложить этого основанія на аммоніакъ и амиленъ. Вотъ какимъ образомъ г. Вюрцъ объясняетъ это явленіе. Формула амиловаго псевдо-спирта есть

$$\left.\begin{matrix}[H,H^{10}C^5]'\\ H\end{matrix}\right\}O \text{ и формула псевдо-амиламина: } \left.\begin{matrix}(H,H^{10}C^5)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N.$$

Какъ въ первомъ, такъ и во второмъ изъ этихъ тѣлъ, псевдоамилъ связанъ съ кислородомъ или съ азотомъ, при помощи углерода.

Когда псевдо-спиртъ разрушается съ образованіемъ воды и амилена, кислородъ оставляетъ углеродъ и соединяется съ водородомъ. Для того, чтобы псевдо-амиламинъ разрушился съ образованіемъ амилена и аммоніака, азотъ долженъ бы точно также отдѣлиться отъ углерода и присоединиться къ водороду. Это послѣднее не имѣетъ мѣста, потому что углеродъ имѣетъ болѣе сродства къ азоту, чѣмъ къ кислороду.

Если объясненіе вѣрно, то, разлагая псевдо-амиламинъ, заставляя проходить его пары черезъ раскаленный до-красна баритъ, должно бы получить ціанистое соединеніе. Г. Вюрцъ наблюдалъ, что дѣйствительно при этихъ условіяхъ образуется ціанистый барій.

Хотя различія между псевдо-амиламиномъ и амиламиномъ не столь рѣзки, какъ между псевдо-спиртами, эти два основанія тѣмъ не менѣе изомерны.

Къ стр. 135. **Полиамины, происходящіе отъ двухатомныхъ спиртовъ.** Послѣдняя строчка 135 стр. должна быть замѣнена слѣдующей:

$$nR'' Br^2 + 2n\, NH^3 = (R''^n H^{2n+4} N^{n+1})^{n+1} Br^{n+1} + n - 1\, NH^4 Br.$$

Къ стр. 137. **Сложные аммоніаки, происходящіе отъ трехатомныхъ спиртовъ.** Г. Бертело дѣйствовалъ на аммоніакъ дихлоргидриномъ. Но можно принять, что въ первую фазу реакціи аммоніакъ превращаетъ дихлоргидринъ въ монохлоргидринъ вслѣдствіе неполнаго обмыливанія.

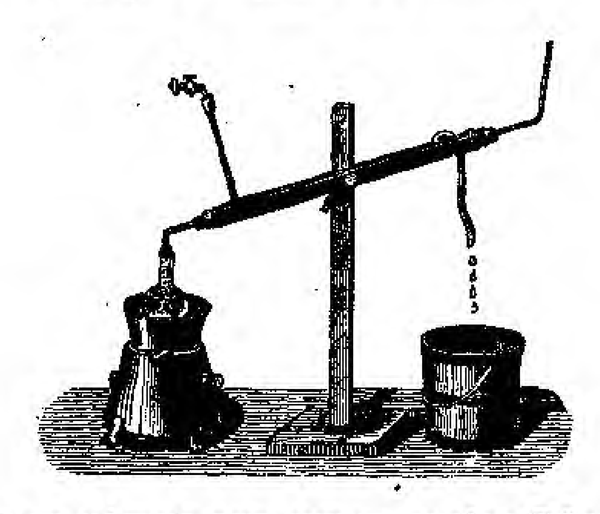
Къ стр. 137. **Сложные аммоніаки, происходящіе отъ спиртовъ, атомность которыхъ выше трехъ.** Г. Гофманнъ при-

отовилъ недавно гуанидинъ, дѣйствуя аммоніакомъ на ортоугольный эѳиръ

$$C(OC^2H^5)^4 + 3NH^3 = 4\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + \begin{matrix}C^{iv}\\H^5\end{matrix}\Big\}N^3$$

аммоніакъ. спиртъ. гуанидинъ.

Къ стр. 148. Соединенія цинка съ этиломъ и метиломъ.



Приборъ для добыванія цинкъ-этила по способу г. Бейльштейна.

Къ стр. 149. Соединеніе цинка съ амиломъ. Цинкъ-амилъ получается при нагрѣваніи въ закрытомъ сосудѣ, при 130°, въ продолженіе 36 часовъ, смѣси цинка въ порошкѣ съ меркуръ-амиломъ.

$$Hg''\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right. + Zn'' = Zn\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right. + Hg''$$

меркуръ-амилъ. цинкъ. цинкъ-амилъ. ртуть.

Это безцвѣтная жидкость, прозрачная, подвижная, съ амиловымъ запахомъ, плотность ея равна 1,022 при 0°. Она кипитъ, не разлагаясь, при 220° и разрушается при 240°.

На воздухѣ цинкъ-амилъ окисляется и превращается послѣдовательно въ цинковый амилъ-амилатъ и затѣмъ въ цинковый амилатъ:

$$2\left(Zn''\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2\left(Zn''\left\{\begin{matrix}OC^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.\right)$$

цинкъ-амилъ. кислородъ. цинковый амилъ-амилатъ.

$$Zn\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} + Zn''\left\{\begin{matrix}OC^5H^{11}\\OC^5H^{11}\end{matrix}\right.$$

цинкъ-амилъ. кислородъ. цинковый амилатъ.

Цинкъ-этилъ и цинкъ-метилъ могутъ быть приготовлены по тому же способу, какъ цинкъ-амилъ, то-есть нагрѣваніемъ цинка съ меркуръ-этиломъ и меркуръ-метиломъ.

Соединенія этила и метила съ алюминіемъ.

Къ стр. 151. Недавно гг. Одлингъ и Буктонъ получили алюминіумъ-этилъ и алюминіумъ-метилъ путемъ нагрѣванія въ водяной банѣ, въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ, меркуръ-этила или меркуръ-метила съ алюминіемъ въ тонкихъ пластинкахъ. Противоположно всему, что можно было ожидать, эти два тѣла имѣютъ плотности паровъ, требующія формулы $Al(C^2H^5)^3$ и $Al(CH^3)^3$ вмѣсто $Al^2(C^2H^5)^6$ и $Al^2(CH^3)^6$.

Алюминіумъ-этилъ есть безцвѣтная подвижная жидкость, которая не измѣняется при 18°. Будучи выставлена на воздухъ, она распространяетъ густые пары и даже внезапно самовозгарается, когда находится въ видѣ тонкаго слоя; плотность паровъ, опредѣленная при 234° по способу Гэ-Люссака, была найдена равной 4,5; теоретическая плотность для формулы $Al(C^2H^5)^3$ равна 3,9 и таковая же для формулы $Al(C^2H^5)^6$ равна 7,8. Вода разлагаетъ алюминіумъ-этилъ со взрывомъ; іодъ превращаетъ его въ іодистыя производныя съ образованіемъ іодистаго этила.

Алюминіумъ-метилъ кипитъ при 130° и отвердѣваетъ нѣсколько выше 0°; химическія его свойства тѣ же, что алюминіумъ-этила. Плотность его паровъ при 240° равна 2,8, плотность же теоретическая для формулы $Al(CH^3)^3$ равна 2,5; однако, при 160° плотность паровъ алюминіумъ-метила равна 4,40,—число, подходящее къ теоретической плотности для формулы $Al^2(CH^3)^6$. Итакъ, алюминіумъ метилъ принадлежитъ къ тому классу тѣлъ, плотность паровъ которыхъ бываетъ анормальна при нѣкоторыхъ обстоятельствахъ, потому ли, что эти тѣла существуютъ въ двухъ молекулярныхъ видахъ сгущенности, или потому, что ихъ пары получаютъ полную упругость только при температурѣ гораздо высшей точекъ кипѣнія ихъ жидкостей, или потому, что они разлагаются, начиная съ извѣстной температуры. Поэтому можно спросить, соотвѣтствуетъ ли единственная наблюденная плотность паровъ хлористаго аммоніака высшей плотности алюминіумъ-метила, и не суть ли эти двѣ плотности паровъ аномальны, а слѣдовательно, негодны, чтобъ служить основаніемъ для опредѣленія общихъ формулъ алюминіевыхъ соединеній.

Къ стр. 156. **Соединенія этила и метила со ртутью.** Гг. Франкланду и Дуппа удалось въ последнее время приготовить меркуръ-этилъ, -метилъ и -амилъ болѣе простымъ образомъ. Они нагрѣваютъ смѣсь натріевой сортучки, іодистаго метила, этила или амила и уксуснаго эѳира. Этотъ послѣдній дѣйствуетъ только своимъ присутствіемъ. По окончаніи операціи, перегоняютъ, промываютъ продуктъ сперва щелочнымъ растворомъ, потомъ водою, высушиваютъ его и въ заключеніе очищаютъ еще разъ. Въ случаѣ съ меркуръ-амиломъ, перегонку надобно производить въ струѣ воды, иначе это тѣло разложится.

Соединенія ртути и спиртоваго радикала имѣютъ то свойство, что при нагрѣваніи ихъ съ цинкомъ, кадміемъ или даже алюминіемъ, ртуть замѣщается этими металлами. Стало быть, они даютъ возможность приготовлять по весьма простому способу органо-металлическія соединенія цинка, кадмія или алюминія.

Къ стр. 156. **Соединенія этила и метила съ кремніемъ.** Гг. Фридель и Крафтсъ получили силаціумъ-этилъ, нагрѣвая, въ продолженіе трехъ часовъ, при 160° въ запаянныхъ на лампѣ трубкахъ смѣсь хлористаго кремнія и цинкъ-этила, при чемъ на каждую частицу перваго изъ этихъ тѣлъ берется по двѣ частицы втораго.

Когда трубки откроютъ, отдѣляется газъ, который не собираютъ. Затѣмъ перогоняютъ. Продуктъ, переходящій ниже 130°, содержитъ силиціумъ-этилъ въ смѣси съ неизмѣнившимся хлористымъ кремніемъ. Ихъ откладываютъ въ сторому, чтобы при новой операціи нагрѣвать съ цинкъ-этиломъ.

Остающееся въ перегонномъ приборѣ, послѣ того какъ температура достигла 130°, промывается водою, затѣмъ щелочнымъ растворомъ, для того, чтобы разложить послѣдніе слѣды хлористаго кремнія. Потомъ его перегоняютъ съ водою и затѣмъ сливаютъ воду, перешедшую одновременно съ нимъ.

Силиціумъ-этилъ, такимъ образомъ полученный, содержитъ еще слѣды нѣкотораго оксипродукта, который отдѣляютъ отъ него, взбалтывая нѣсколько разъ съ крѣпкой сѣрной кислотой, въ которой онъ самъ не растворяется. Наконецъ, промываютъ водою нерастворимый въ сѣрной кислотѣ продуктъ, высушиваютъ надъ хлористымъ кальціемъ и перегоняютъ. Тогда онъ совершенно чистъ.

Силиціумъ-этилъ $Si^{iv}\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}$ кипитъ при 153°, плотность его на-

ровъ найдена равной 5,13 (теоретическая = 4,99). Онъ нерастворимъ въ водѣ, щелочныхъ растворахъ, крѣпкой сѣрной кислотѣ и вообще въ кислотахъ. Азотная кислота на него не дѣйствуетъ; онъ легче воды и горитъ очень свѣтлымъ пламенемъ, распространяя бѣлые пары кремнія.

Подверженный дѣйствію хлора, силиціумъ-этилъ мѣняетъ атомъ водорода на атомъ этого металлоида и образуетъ соединеніе $C^8SiH^{19}Cl$, представляющее хлористый нонилъ $C^9H^{19}Cl$, въ которомъ атомъ кремнія занялъ мѣсто атома углерода:

$$Si\left(C^2H^5\right)^4 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + SiC^8H^{19}Cl$$

силиціумъ-этилъ. хлоръ. хлористо-водородная кислота. хлористый силико-нонилъ.

Обработывая это хлористое соединеніе спиртовымъ растворомъ уксуснокаліевой соли, гг. Фриделю и Крафту удалось замѣстить хлоръ оксацетиломъ и получить уксусный эѳиръ, который, будучи обмыленъ спиртовымъ растворомъ кали, даетъ силико-нониловый спиртъ $Si\,C^8\left.\begin{matrix}H^{19}\\H\end{matrix}\right\}O$.

$$1.\ \left.\begin{matrix}Si\,C^8H^{19}\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Si\,C^8H^{19}\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$$

хлористое соединеніе силико-нонила. уксуснокаліевая соль. хлористый калій. уксусный силико-нонилъ.

$$2.\ \left.\begin{matrix}Si\,C^8H^{19}\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Si\,C^8H^{19}\\H\end{matrix}\right\}O$$

уксусная соль силико-нонила. гидратъ калія. уксуснокаліевая соль. силико-нониловый спиртъ.

Силиціумъ-метилъ $Si^{IV}\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$ былъ приготовленъ тѣми же химиками по подобному же способу. Они сперва нагрѣвали цинкъ съ іодистымъ метиломъ при 120°, въ продолженіе нѣсколькихъ дней, повременамъ выпуская газы, и затѣмъ перегоняли. Продуктъ, смѣсь іодистаго метила съ цинкъ-метиломъ, запаивали въ трубки съ цинкомъ и хлористымъ кремніемъ. Цинкъ предназначался для превращенія остатка іодистаго метила въ цинкъ-метилъ. Сперва трубки нагрѣвали въ продолженіи 12 часовъ, для произведенія этого превращенія, затѣмъ 10 часовъ

при 200°, чтобы обусловить реакцію цинкъ-метила на хлористый кремній. Содержимое трубокъ перегоняли, и продуктъ, сгущенный въ смѣси льда съ морской солью, промывали воднымъ растворомъ кали, чтобъ разложить хлористый кремній или нетронутый цинкъ-метилъ. Въ заключеніе силиціумъ-метилъ подвергали перегонкѣ.

Это жидкость летучая при 30 — 31°; она горитъ свѣтлымъ пламенемъ, распространяя пары силиція. Плотность ея паровъ, опредѣленная изъ опыта, равна 3,058; теорія требовала бы 3,045.

Къ стр. 159. **Кислоты одноатомныя.** *Къ 3-му способу добыванія.* Въ ряду ароматическихъ кислотъ, г. Кекуле удалось приготовить симтетически бензойную кислоту и ея гомологи, заставляя одновременно дѣйствовать натрій и угольный ангидридъ на фундаментальные однобромистые углеродистые водороды низшихъ рядовъ (бензинъ, толуэнъ и т. п.)

$$\underset{\text{бромистый бензинъ.}}{C^6H^5Br} + \underset{\text{натрій.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{угольный ангидридъ}}{CO^2}$$

$$= \underset{\text{бромистый натрій.}}{\left(\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underbrace{\left[\left.\begin{matrix}C^6H^5\\CO^2Na\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Na\end{matrix}\right\}O\right]}_{\text{бензойнонатріевая соль.}}$$

Этотъ способъ, отличный по виду отъ предъидущаго, въ сущности есть тотъ же спообъ, только нѣсколько видоизмѣненный.

Къ стр. 159 (Послѣ послѣдней строчки этой страницы должно вставить слѣдующее).

Г. Кекуле слѣдующимъ образомъ объясняетъ эту изомерію:

Какъ мы уже говорили, бензинъ, по мнѣнію этого химика, образованъ 6 атомами углерода, соединенными между собою, съ одной стороны, одною, а съ другой двумя атомностями такимъ образомъ, что образуютъ шестиатомную группу, которая насыщается водородомъ.

Если одинъ или нѣсколько атомовъ водорода бензина замѣстить метиломъ, этиломъ или амиломъ, то получаются гомологи бензина. За исключеніемъ толуэна, содержащаго только одну группу метила, всѣ гомологи бензина могутъ представлять случаи изомеріи, случаи, которые должны воспроизводиться въ кислотахъ и спиртахъ, происходящихъ отъ этихъ углеродистыхъ водородовъ. Такимъ образомъ, для ксилена возможны два изомера (въ настоящее время извѣстные) $C^6H^4(C^2H^5)$ $C^6H^4(CH^3)^2$, которые, слѣдовательно, должны образовать двѣ изомерныя кислоты и два изомерные спирта.

Г. Кекуле, принимая, какъ увидимъ ниже (см. фенолы), что въ ароматическихъ спиртахъ гидроксилъ, ставшій на мѣсто H, находится въ одной изъ группъ метила и этила, находитъ, что два спирта, соотвѣтствующіе двумъ вышесказаннымъ углеродистымъ водородамъ, должны быть:

$$C^6H^5(C^2H^4OH) \text{ и } C^6H^4(CH^3)(CH^2OH).$$

Предположимъ теперь, что окисляется второй изъ этихъ спиртовъ. Въ немъ на мѣсто H^2 станетъ O, и получится кислота $C^6H^4(CH^3)(CO,OH)$. Если окислять первый, то получится кислота, изомерная съ предъидущей и соотвѣтствующая формулѣ:

$$C^6H^5\left(C^2\left\{\begin{matrix}H^2\\OOH\end{matrix}\right.\right)$$

Это та же самая кислота, которая получается при дѣйствіи кали на ціанистый бензилъ. Въ самомъ дѣлѣ, если при помощи толуена $C^6H^5(CH^3)$ приготовлять ціанистый бензилъ, то при этомъ на мѣсто H въ группѣ метила становится CN; и такъ, ціанистое соединеніе бензила есть $C^6H^5(CH^2, CN)$.

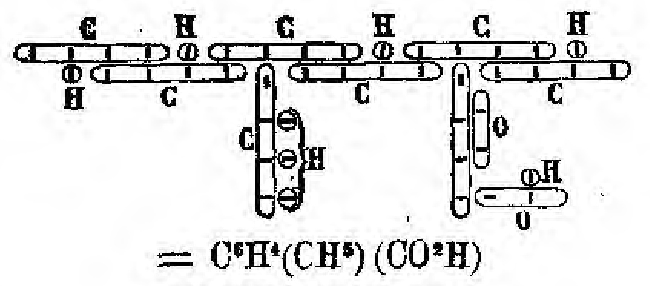
Такъ какъ превращеніе ціанистыхъ соединеній спиртовъ въ кислоты состоитъ въ замѣщеніи азота группою O^2H, то кислота, которую можно приготовить при помощи ціанистаго бензила, есть кислота:

$$C^6H^5(CH^2CO^2H).$$

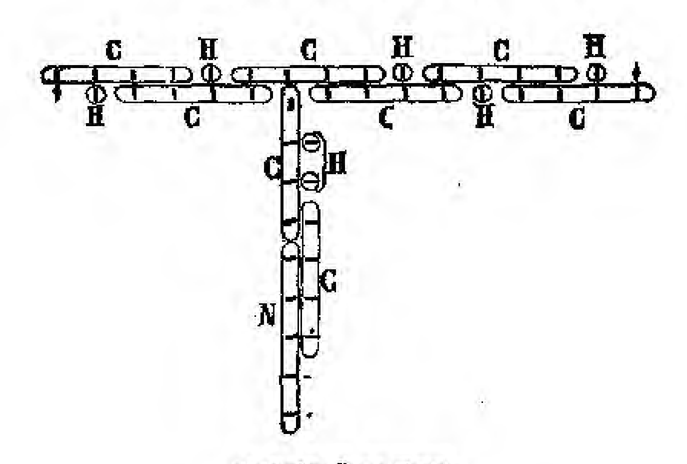
Нижеслѣдующіе чертежи указываютъ изомерію кислотъ, полученныхъ при помощи ціанистыхъ соединеній спиртовъ ароматическаго ряда съ кислотами, приготовленными при помощи другихъ способовъ.

$$= C^6H^5\left(C^2\left\{\begin{matrix}OH\\O\\H^2\end{matrix}\right.\right)$$

КИСЛОТА АЛЬФАТОЛУИНОВАЯ.



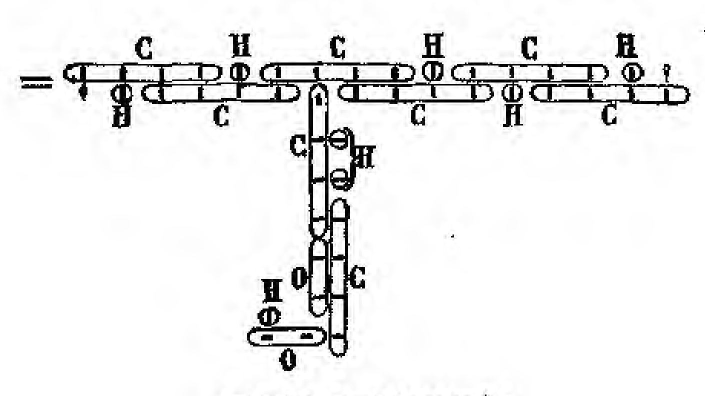
ТОЛУИНОВАЯ КИСЛОТА НОАДА.



ЦІАНИСТЫЙ БЕНЗИЛЪ.

$$+\,2\left(\begin{array}{c}H\ H\\ \\ O\end{array}\right) = N\,H^3$$

ВОДА. АММОНІАКЪ.



КИСЛОТА АЛЬФАТОЛУИНОВАЯ.

Этотъ послѣдній чертежъ показываетъ, что вслѣдствіе присоединенія элементовъ воды къ ціанистому бензилу должна получиться альфатолуиновая кислота, а не толуиновая кислота Ноада.

Къ стр. 160. Гг. Франкландъ и Дуппа открыли реакцію, которая позволяетъ прямо превращать уксусную кислоту въ ея высшіе гомологи. Этого достигаютъ, дѣйствуя натріемъ на уксусный этилъ. Натрій становится на мѣсто одного или двухъ атомовъ водорода въ радикалѣ ацетилѣ. Дѣйствуя затѣмъ іодистыми метиломъ или этиломъ на такимъ образомъ приготовленный одно- или двухнатріевый продуктъ, получаютъ іодистый натрій и этиловые эѳиры различныхъ гомологовъ уксусной кислоты.

$$2\left(C\left\{\begin{matrix}CH^3\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + 2\left(C\left\{\begin{matrix}CH^2Na\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right)$$

уксусный этилъ. — натрій. — водородъ. — уксусно-этиловый натрій.

$$C\left\{\begin{matrix}CH^3\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + C\left\{\begin{matrix}CHNa^2\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

уксусный этилъ. — натрій. — водородъ. — двунатріевая соль уксуснаго этила.

$$C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}Na\\H\\H\end{matrix}\right.\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Na\\I\end{matrix}\right\} + C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right.\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

уксусно-этиловый натрій. — іодистый этилъ. — іодистый натрій. — масляная соль этила.

$$C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}Na\\Na\\H\end{matrix}\right.\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\I\end{matrix}\right\}\right) + C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\H\end{matrix}\right.\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

двунатріевая соль уксуснаго этила. — іодистый метилъ. — іодистый натрій. — масляный метилъ.

$$C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}Na\\Na\\H\end{matrix}\right.\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\I\end{matrix}\right\}\right) + C\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.\\O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

двунатріевая соль уксуснаго этила. — іодистый этилъ. — іодистый натрій. — капроновый этилъ.

При этихъ реакціяхъ кислоты одного и того же состава получаются при обрабатываніи двунатріевой соли уксуснаго этила іодистымъ метиломъ или уксусно-этиловаго натрія іодистымъ этиломъ. Вѣроятно, эти кислоты изомерны, но не тожественны. Но этотъ любопытный вопросъ еще не разрѣшенъ опытомъ.

До сихъ поръ этотъ способъ имѣетъ ограниченное приложеніе, именно только къ приготовленію кислотъ, которыя могутъ быть произведены отъ уксусной кислоты. Можно полагать, что онъ будетъ обобщенъ.

Къ стр. 167. **Кислоты, принадлежащія къ ряду** $C^nH^{2n-2}O^2$. *Приготовленіе.* Естественныя кислоты этого ряда были приготовлены каждая по особому способу; олеиновая кислота $C^{18}H^{34}O^2$ была извлечена изъ оливковаго масла при помощи обмыливанія; кислота пригорѣло-теребиновая $C^6H^{10}O^2$ была получена нагрѣваніемъ теребиновой кислоты; ангеликовая кислота $C^5H^8O^2$ встрѣчается вполнѣ образованной въ корнѣ ангелики; кротоновая кислота извлекалась обмыливаніемъ кротоноваго масла (отъ croton tiglium) и акрилевая кислота $C^3H^4O^2$ приготовлялась окисленіемъ акрилеваго альдегида C^3H^4O окисью серебра. Самый же этотъ альдегидъ получается при дѣйствіи тѣлъ, жадно поглощающихъ воду, на глицеринъ.

Наконецъ, дѣйствуя на бромо-стеариновую кислоту окисью серебра, получили кислоту изомерную олеиновой:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^{18}H^{34}BrO\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right|\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

бромо-стеариновая кислота. — окись серебра. — бромистое серебро. — вода.

$$+\ 2\left(\left.\begin{matrix}C^{18}H^{33}O\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

изо-олеиновая кислота.

До сихъ поръ ничего общаго. Но въ послѣднее время г. Франкландъ открылъ синтетическій способъ приготовленія кислотъ ряда $C^nH^{2n-2}O^2$. Правда, по этому способу онъ получилъ не извѣстныя до сихъ поръ кислоты, но ихъ изомеры. Тѣмъ не менѣе, этотъ синтезъ пролилъ нѣкоторый свѣтъ на строеніе всѣхъ этихъ кислотъ, какъ естественныхъ, такъ и синтетическихъ, и г. Франкландъ надѣется осуществить равнымъ образомъ синтезъ естественныхъ кислотъ.

Какъ мы уже увидѣли при разсмотрѣніи кислотъ двухатомныхъ и одноосновныхъ, г. Франкландъ получилъ кислоты, происходящія въ слѣд-

ствіе замѣщенія кислорода щавелевой кислоты или двумя атомами метила, или двумя атомами этила, или однимъ атомомъ метила и однимъ этила.

$$C\left\{\begin{array}{l}OH\\O\\\hline O\\OH\end{array}\right. \qquad \begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}OH\\C^2H^5\\C^2H^5\\\hline O\\OH\end{array}\right. \qquad \begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}OH\\C^2H^5\\CH^3\\\hline O\\OH\end{array}\right. \qquad \begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}OH\\CH^3\\CH^3\\\hline O\\OH\end{array}\right.$$

ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА. ДВУ-ЭТИЛО-ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА. ЭТИЛО-МЕТАЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА. ДИМЕТАЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА.

Эѳиры этихъ кислотъ выдѣляютъ каждый H^2O, если ихъ обрабатывать фосфорнымъ ангидридомъ, или треххлористымъ фосфоромъ. Эта вода образуется на счетъ одного изъ двухъ гидроксиловъ и одного атома водорода отъ одного изъ спиртовыхъ радикаловъ. Этотъ послѣдній радикалъ дѣлается такимъ образомъ двухатомнымъ и насыщаетъ углеродъ, сдѣлавшійся свободнымъ въ слѣдствіе выдѣленія OH.

$$3\left[\begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}OH\\C^2H^5\\C^2H^5\\\hline O\\OC^2H^3\end{array}\right.\right] + P\left\{\begin{array}{l}Cl\\Cl\\Cl\end{array}\right. = PO'''\left\{\begin{array}{l}H\\OH\\OH\end{array}\right. + 3\left(\begin{array}{l}H\\Cl\end{array}\right\}\right)$$

ДІЭТИЛО-ЩАВЕЛЕВЫЙ ЭѲИРЪ. ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ФОСФОРЪ. ФОСФОРИСТАЯ КИСЛОТА. ХЛОРИСТО-ВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА.

$$+\ 3\left(\begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}C^2H^5\\C^2H^{4''}\\\hline O\\OC^2H^5\end{array}\right.\right)$$

ЭТИЛО-КРОТОНОВЫЙ ЭѲИРЪ.

$$\begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}OH\\C^2H^5\\CH^3\\\hline O\\OC^2H^5\end{array}\right. + P^2O^5 = \begin{array}{c}C\\C\end{array}\left\{\begin{array}{l}CH^3\\C^2H^{4''}\\\hline O\\OO^2H^5\end{array}\right. + 2\left(PO'''\left|\begin{array}{l}O''\\OH\end{array}\right.\right)$$

ЭТИЛО-МЕТАЩАВЕЛЕВЫЙ ЭТИЛЪ. ФОСФОРНЫЙ АНГИДРИДЪ. МЕТИЛО-КРОТОНОВЫЙ ЭѲИРЪ. МЕТАФОСФОРНАЯ КИСЛОТА.

$$\left[\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\CH^3\\CH^3\\\hline O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right] + P\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. = PO'''\left\{\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix}\right. + 3\left[\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^{2''}\\\hline O\\OC^2H^3\end{matrix}\right.\right] + 3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)$$

диметило щавелевый этилъ. — трехлористый фосфоръ. — фосфористая кислота — метакриловый этилъ. — хлористо-водородная кислота.

Замѣтимъ, въ заключеніе, приготовленіе кислоты, имѣющей формулу $C^4H^6O^2$, изомерной или тождественной съ предъидущими, которую г. Claus получилъ, кипятя ціанистый аллилъ съ ѣдкимъ кали:

$$\left.\begin{matrix}C^3H^3\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + C^4H^5KO^2$$

ціанистый аллилъ. — кали. — вода. — аміакъ. — кротоновый калій.

Свойства. 1) Вѣроятно, естественныя и искусственныя кислоты этого ряда прямо соединятся съ двумя атомами брома, если ихъ обработывать этимъ металоидомъ, и произведутъ двубромовую кислоту ряда $C^nH^{2n}O^2$.

$$C^4H^6O^2 + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = C^4H^6Br^2O^2$$

кротоновая кислота. — бромъ. — двубромо-масляная кислота.

2) Естественныя кислоты, подверженныя дѣйствію водорода in statu nascenti, соединяются съ этимъ тѣломъ и превращаются въ кислоты ряда $C^nH^{2n}O^2$

$$C^4H^6O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^4H^8O^2$$

кротоновая кислота. — водородъ. — масляная кислота.

Вѣроятно, что искусственныя кислоты относятся подобнымъ же образомъ.

3) Подверженныя вліянію расплавленнаго кали, естественныя и

искусственныя кислоты этого ряда отдѣляютъ водородъ и превращаются въ каліевыя соли двухъ кислотъ ряда $C^nH^{2n}O^2$

$$\underset{\text{олеиновая кислота.}}{C^{18}H^{34}O^2} + \underset{\text{гидратъ калія.}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} = \underset{\text{пальмитиновый калій.}}{C^{16}H^{31}KO^2} + \underset{\text{уксусно-каліевая соль.}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{водородъ.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Строеніе. Чтобы имѣть возможность опредѣлить строеніе этихъ кислотъ, важно узнать сперва, какъ онѣ разлагаются подъ вліяніемъ кали.

Разсматривая акрилевую кислоту, замѣчаемъ, что она, послѣдняя въ ряду, не представляетъ возможныхъ изомеровъ, такъ какъ ни одинъ радикалъ не можетъ стать на мѣсто радикаловъ, заключающихся въ ея формулѣ $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\CH^{2\prime\prime}\\\hline O\\OH\end{matrix}\right.$, не измѣнивъ ея состава. Но не то относительно ея гомологовъ. Кислота $C^4H^6O^2$ можетъ быть одинаково написана:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CH\\CH^{2\prime\prime}\\\hline O\\OH\end{matrix}\right. \quad \text{и} \quad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\C^2H^{4\prime\prime}\\\hline O\\OH\end{matrix}\right.$$

Мы знаемъ, что при дѣйствіи расплавленнаго гидрата калія, акрилевая кислота превращается въ муравьино- и уксусно-каліевыя соли, съ отдѣленіемъ водорода. Эту реакцію можно толковать двоякимъ образомъ:

Или группа CH^2, содержащаяся въ акрилевой кислотѣ, замѣщается H^2, отчего происходитъ уксусная кислота, между тѣмъ какъ, поглощая O^2, эта группа превращается въ муравьиную кислоту. Такая реакція выражается слѣдующимъ уравненіемъ:

$$1)\ \underset{\text{акрилевая кислота.}}{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\CH^{2\prime\prime}\\\hline O\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{вода.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big)} = \underset{\text{уксусная кислота.}}{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\H^2\\\hline O\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{муравьиная кислота.}}{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H\\O\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{водородъ.}}{H^2}\ (1)$$

1) Ради простоты, мы предположили, что поглощеніе элементовъ воды совершается прямо при дѣйствіи воды, а не кали. Реакція тѣмъ не менѣе одна и та же въ обоихъ случаяхъ; только съ кали образуются, вмѣсто свободныхъ кислотъ, каліевыя соли.

Или же группа C^2 акрилевой кислоты распадается при этой реакціи, которая тогда выразится слѣдующимъ уравненіемъ:

$$2)\quad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}H\\ CH^{2''}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right. + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = C\left\{\begin{array}{l}H\\ O\\ HO\end{array}\right. + C\left\{\begin{array}{l}CH^2+H\\ O\\ OH\end{array}\right. + H^2$$

Акрилевая кислота. — Вода. — Муравьиная кислота. — Уксусная кислота. — Водородъ.

Изученіе этило-кротоновой кислоты, которой способъ образованія указываетъ на строеніе, по счастію, позволило рѣшить, которое изъ этихъ уравненій вѣрно.

Въ самомъ дѣлѣ, если предположить распаденіе этой кислоты, по той или другой изъ этихъ гипотезъ, то найдемъ, что во второмъ случаѣ она должна произвести двѣ частицы пропіоновой кислоты, а въ первомъ частицу уксусной и частицу масляной кислоты.

$$1)\quad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}C^2H^5\\ C^2H^{4''}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right. + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}C^2H^5\\ H^2\\ \hline O\\ OH\end{array}\right. + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}H^3\\ \hline O\\ OH\end{array}\right. + H^2$$

Этило-кротоновая кислота. — Вода. — Масляная кислота. — Уксусная кислота. — Водородъ.

$$2)\quad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}C^2H^5\\ C^2H^{4''}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right. + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = C\left\{\begin{array}{l}C^2H^5\\ O\\ OH\end{array}\right. + C\left\{\begin{array}{l}(C^2H^4+H)\\ O\\ OH\end{array}\right. + H^2$$

Этило-кротоновая кислота. — Вода. — Пропіоновая кислота. — Пропіоновая кислота. — Водородъ.

Опытъ показалъ, что при обработываніи этило-кротоновой кислоты расплавленнымъ кали образуется смѣсь уксусной и масляной кислотъ, а потому съ крайней правдоподобностью можно заключить, что распаденіе совершается согласно съ первой изъ двухъ изложенныхъ нами гипотезъ.

Эта реакція, будучи извѣстна, можетъ повести къ опредѣленію строенія естественныхъ кислотъ ряда $C^nH^{2n-2}O^2$.

Въ самомъ дѣлѣ, если возьмемъ первый гомологъ акрилевой кислоты, кислоту $C^4H^6O^2$, то для нея найдемъ двѣ возможныя формулы:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}H\\ C^2H^{4''}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right. \qquad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}CH^3\\ CH^{2''}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right.$$

По первой она должна распадаться отъ дѣйствія кали на двѣ частицы уксусной кислоты. По второй, должна давать смѣсь кислотъ пропіоновой и муравьиной. Такъ какъ кротоновая кислота, будучи нагрѣваема съ кали, даетъ на самомъ дѣлѣ только уксусную кислоту, между тѣмъ какъ ея искусственный изомеръ даетъ смѣсь кислотъ муравьиной и пропіоновой, то первая изъ двухъ разсматриваемыхъ кислотъ, кротоновая, соотвѣтствуетъ формулѣ $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}H\\ C^2H^{4''}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right.$, а вторая, метакрилевая, имѣетъ формулу $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}CH^3\\ CH^{2''}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right.$. Эта послѣдняя изображаетъ акрилевую кислоту, въ которой одинъ атомъ нетипическаго водорода замѣщенъ метиломъ.

Если теперь перейдемъ ко второму гомологу акрилевой кислоты, то найдемъ для него три возможныя формулы:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}H\\ C^3H^{6''}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right., \qquad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}CH^3\\ C^2H^{4''}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right. \quad и \quad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}C^2H^5\\ CH^{2''}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right.$$

Изъ этихъ трехъ формулъ послѣдняя должна быть отброшена, потому что не даетъ отчета о преобразованіи нынѣ извѣстныхъ кислотъ такого состава въ кислоты уксусную и пропіоновую.

Изъ двухъ другихъ вторая принадлежитъ метило-кротоновой кислотѣ, какъ это показываетъ способъ образованія этой кислоты; слѣдовательно, только первая можетъ соотвѣтствовать ангеликовой кислотѣ.

Третій гомологъ акрилевой кислоты можетъ быть изображенъ четырьмя слѣдующими формулами:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}H\\ C^4H^{8''}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right., \qquad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}CH^3\\ C^3H^{6''}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right., \qquad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}C^2H^5\\ C^2H^{4''}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right., \qquad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}C^3H^7\\ CH^{2''}\\ \hline O\\ OH\end{array}\right.$$

Способъ разложенія посредствомъ кали кислотъ, имѣющихъ такой составъ, исключаетъ вторую и четвертую изъ этихъ раціональныхъ формулъ. Въ самомъ дѣлѣ, при этомъ разложеніи образуются кислоты, уксусная и масляная, между тѣмъ какъ по этимъ формуламъ должна бы образоваться или одна пропіоновая кислота, или смѣсь кислотъ валерьяновой и муравьиной. Изъ остающихся двухъ формулъ одна принадлежитъ синтетической кислотѣ, именно $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}C^2H^5\\C^2H^{4''}\\\hline O\\OH\end{array}\right.$; другая есть формула ея изомера пригорѣло-теребиновой кислоты, $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}H\\C^4H^{8''}\\\hline O\\OH\end{array}\right.$.

Для олеиновой кислоты возможны 16 формулъ, но изъ этихъ 16 только двѣ согласуются съ разложеніемъ, которое эта кислота претерпѣваетъ подъ вліяніемъ кали, а именно:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}H\\C^{16}H^{32''}\\\hline O\\OH\end{array}\right. \quad \text{и} \quad \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}C^{14}H^{29}\\C^2H^{4''}\\\hline O\\OH\end{array}\right..$$

Такъ какъ г. Франкландъ не получилъ, при помощи синтеза, кислоты того же состава, какъ олеиновая, съ которою можно бы сравнить ее, то невозможно сказать навѣрно, которая изъ формулъ соотвѣтствуетъ олеиновой кислотѣ. Но такъ какъ естественныя кислоты этого ряда всѣ заключаютъ только одинъ спиртовый радикалъ въ своей частицѣ, то первая формула вѣроятнѣе.

Остается камфолевая кислота $C^{10}H^{18}O^2$. Но свойства этой кислоты столь отличны отъ свойствъ разсмотрѣнныхъ нами кислотъ, что ее нельзя отнести къ одному классу съ ними. Она кажется болѣе насыщена.

Примѣчаніе. Разсматривая предъидущія формулы, можно въ нѣкоторыхъ случаяхъ спросить, не существуетъ ли большее число формулъ тамъ, гдѣ мы принимаемъ двѣ, три, ... n формулъ.

Такъ, подлѣ двухъ формулъ кислотъ ангеликовой и метило-кротоновой,

$$C\begin{cases}H \\ C^3H^{6\prime\prime}\end{cases} \quad C\begin{cases}O \\ OH\end{cases} \qquad \text{и} \qquad C\begin{cases}CH^3 \\ C^2H^{4\prime\prime}\end{cases} \quad C\begin{cases}O \\ OH\end{cases}$$

казалось бы, могла быть еще третья слѣдующая формула:

$$C\,C\,C\begin{cases}H^3 \\ C^2H^{4\prime\prime} \\ O \\ OH\end{cases}.$$

Въ сущности эта послѣдняя формула сливается съ формулой метило-кротоновой кислоты. Въ этомъ можно убѣдиться, переводя эти двѣ послѣднія формулы на изображенія частицъ:

$$C\begin{cases}CH^3 \\ C^2H^{4\prime\prime}\end{cases} \quad C\begin{cases}O \\ OH\end{cases} =$$

$$C\,C\,C\begin{cases}H^3 \\ C^2H^{4\prime\prime} \\ O \\ OH\end{cases} =$$

Акрилевая кислота и ея естественные гомологи соотвѣтствуютъ формуламъ:

$$C\begin{cases}H \\ CH^{2\prime\prime}\end{cases} \quad C\begin{cases}O \\ OH\end{cases}, \qquad C\begin{cases}H \\ C^2H^{4\prime\prime}\end{cases} \quad C\begin{cases}O \\ OH\end{cases}, \qquad C\begin{cases}H \\ C^3H^{6\prime\prime}\end{cases} \quad C\begin{cases}O \\ OH\end{cases} \ldots \text{и т. д.}$$

Онѣ находятся въ весьма простомъ отношеніи къ уксусной кислотѣ. Каждая изъ нихъ происходитъ отъ уксусной кислоты въ слѣдствіе вступленія радикала CH^2, $C^2H^{4\prime\prime}$, $C^3H^{6\prime\prime}$ на мѣсто H^2; слѣдовательно, вѣроятно, что онѣ могутъ быть получены при дѣйствіи дву-

бромистыхъ эөировъ различныхъ гликолей на двунатріевую соль уксуснаго этила.

$$C\left\{\begin{matrix}H\\Na^2\end{matrix}\right. \atop C\left\{\begin{matrix}O\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + C^2H^{4''}Br^2 = 2\left(\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H\\C^2H^{4''}\end{matrix}\right.\\C\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

двунатріевая соль уксуснаго этила. — бромистый этиленъ. — бромистый натрій. — кротоновая кислота.

Искусственныя кислоты этого ряда равнымъ образомъ, вѣроятно, могутъ быть получены по тому же способу при замѣнѣ уксусной кислоты ея гомологами.

$$\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}CH^3\\Na^2\end{matrix}\right.\\C\left\{\begin{matrix}O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Br^2\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^{4''}\end{matrix}\right.\\C\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

двунатріевая соль пропіоноваго этила. — бромистый этиленъ. — бромистый натрій. — метилкротоновая кислота.

Кислоты ряда $C^nH^{2n-10}O^2$.

Извѣстна только одна кислота этого ряда, коричная $C^9H^8O^2$. Она встрѣчается въ готовомъ видѣ въ нѣкоторыхъ естественныхъ бальзамахъ. Получаютъ ее также, окисляя ея альдегидъ, коричную эссенцію. Наконецъ, она криготовляется синтетически по двумъ способамъ.

Первый способъ. Нагрѣваютъ масло горькихъ миндалей съ хлористымъ бензоиломъ въ закрытомъ сосудѣ: отдѣляется хлористоводородная кислота, и образуется коричная кислота.

$$C^7H^6O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^9H^8O^2$$

бензойный альдегидъ. — хлористый ацетилъ. — хлористоводородная кислота. — коричная кислота.

***Второй способъ*. Дѣйствуютъ хлорацетеномъ на бензойно-каліевую соль.**

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O + C^2H^3Cl = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + C^9H^8O^2$$

бензойно-каліевая соль. — хлорацетенъ. — хлористый калій. — коричная кислота.

Хлорацетенъ, служащій для этого приготовленія, получается при реакціи хлористаго карбонила на обыкновенный альдегидъ:

$$C^2H^4O + CO''Cl^2 = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + CO^2 = C^2H^3Cl$$

альдегидъ. хлористый карбонилъ. хлористо-водородная кислота. угольный ангидритъ. хлорацетенъ.

Замѣняя бензойно-каліевую соль другой щелочной солью, вѣроятно удастся получить по тому же способу другія кислоты этого же ряда, или другаго ряда.

Свойства. 1) Коричная кислота прямо соединяется съ двумя частицами брома и образуетъ при этомъ кислоту, которая подъ вліяніемъ водорода въ моментъ образованія преобразуется въ новую кислоту бензойнаго ряда.

$$C^9H^8O^2 + Br^2 = C^9H^8Br^2O^2$$

коричная кислота. бромъ. двубромо-ксиленовая кислота.

$$C^9H^8Br^2O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\right) + C^9H^{10}O^2$$

двубромо-ксиленовая кислота. водородъ. бромисто-водородная кислота. ксиленовая кислота.

2) Та же ксиленовая кислота получается при непосредственномъ дѣйствіи водорода въ моментъ отдѣленія на коричную кислоту.

3) Расплавленное кали превращаетъ коричную кислоту въ смѣсь уксусной и бензойной:

$$C^9H^8O^2 + 2\,KHO = C^2H^3KO^2 + C^7H^5KO^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

коричная кислота. кали. уксусно-каліевая соль. бензойно-каліевая соль. водородъ.

Итакъ, коричная кислота, кажется, играетъ ту же роль относительно кислотъ ароматическаго ряда, какъ акрилевая относительно ряда жирныхъ кислотъ.

При описанныхъ нами способахъ приготовленія, кислоты порой получаются въ видѣ соли. Но нѣтъ ничего легче, какъ получить свободную кислоту, имѣя одну изъ ея солей. Если кислота летуча, то стоитъ только соль перегнать съ сѣрной кислотой.

Если кислота не летуча, то ее превращаютъ въ свинцовую соль, и эту послѣднюю обрабатываютъ сѣрнистымъ водородомъ въ присут-

ствія воды; образуется сѣрнистый свинецъ, который отдѣляютъ процѣживаніемъ, а свободная кислота растворяется и получается по выпариваніи жидкости. Что касается приготовленія свинцовыхъ солей, то оно весьма просто. Въ самомъ дѣлѣ, соли постоянныхъ кислотъ почти всѣ нерастворимы. Ихъ получаютъ путемъ двойнаго разложенія, смѣшивая растворы растворимой соли и уксусносвинцовой соли.

Одноатомныя кислоты, извѣстныя въ настоящее время.

Къ стр. 168. **Уксусная кислота** $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$. *Приготовленіе.* 1) Уксусная кислота, разведенная водою, составляетъ существенную часть уксуса: она произошла отъ окисленія спирта, заключающагося въ винѣ.

$$C\left\{\begin{matrix}H^3\\ \hline H^2\end{matrix}\right. \atop C\left\{OH\right. \quad + \quad \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} \quad = \quad C\left\{\begin{matrix}H^3\\ \hline O\end{matrix}\right. \atop C\left\{OH\right. \quad + \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

СПИРТЪ. КИСЛОРОДЪ. УКСУСНАЯ КИСЛОТА. ВОДА.

Уксусная кислота образуется также въ огромномъ количествѣ при сухой перегонкѣ многихъ органическихъ веществъ, особенно дерева. По этому именно способу получается большая часть этой кислоты, употребляемой въ промышленности.

Чтобы превратить чистый спиртъ въ уксусную кислоту, надо употреблять платиновую чернь, но когда спиртъ разведенъ водою, онъ окисаетъ гораздо легче. Г. Пастеръ нѣсколько лѣтъ тому назадъ показалъ, что, въ противность общепринятому мнѣнію, превращеніе вина въ уксусъ зависитъ не единственно отъ дѣйствія воздуха въ присутствіи пористыхъ тѣлъ, но также отъ вліянія особеннаго фермента, находящагося во всѣхъ бочкахъ, въ которыхъ приготовляется уксусъ, и извѣстнаго подъ именемъ уксуснаго гнѣзда. Въ Орлеанѣ, гдѣ приготовляютъ огромное количество уксуса, вино заставляютъ протекать черезъ бочки, наполненныя буковыми стружками. Эти стружки увеличиваютъ поверхность спиртовой жидкости, приливаемой сверху, и способствуютъ окисленію. Но превращеніе вина въ уксусъ совершается однако только тогда, когда эти стружки покрыты уксуснымъ гнѣздомъ; поэтому, когда пускаютъ въ ходъ новый снарядъ, то необходимо предварительно намочить хорошенько стружки уксусомъ изъ другой бочки, въ которой есть ферментъ.

При перегонкѣ уксуса, уксусная кислота очищается отъ посторонних веществъ, въ ней растворенныхъ, но получается въ весьма разбавленномъ видѣ. Чтобъ получить ее въ возможно сгущенномъ видѣ, надобно кислоту насытить какимъ-нибудь основанiемъ, кали или натромъ, выпарить досуха, расплавить уксусную соль, чтобы удалить послѣднiе слѣды влажности, и затѣмъ перегнать съ сѣрной кислотой. Чтобы очистить перегнанную жидкость отъ небольшаго количества сѣрной кислоты, которая могла перейти съ нею, ее взбалтываютъ съ сухой уксусно-барiевой солью и еще разъ перегоняютъ надъ этой солью.

Уксусная кислота, такимъ образомъ приготовленная, все еще заключаетъ воду; чтобы лишить ее воды, должно заморозить при помощи охлаждающей смѣси, затѣмъ дать ей растаять и, оставивъ ее при обыкновенной температурѣ, слить ту часть кислоты, которая раньше перейдетъ въ жидкое состоянiе. Повторивъ два или три раза эту операцiю, получаютъ совершенно чистую кислоту.

Такъ же поступаютъ, чтобы извлечь уксусную кислоту изъ продукта перегонки дерева въ закрытомъ сосудѣ. Только прежде чѣмъ разлагать уксусно-натрiевую соль сѣрной кислотой, слѣдуетъ слегка обжечь ее, отчего соль не измѣняется, а постороннiя вещества разрушаются; затѣмъ слѣдуетъ кристаллизовать соль.

Г. Фелькель (Vœlckel) видоизмѣнилъ слѣдующимъ образомъ извлеченiе уксусной кислоты изъ продуктовъ перегонки дерева. Онъ насыщаетъ ихъ, не очищая, известью. Нѣкоторыя смолистыя вещества отдѣляются, между тѣмъ какъ другiя остаются въ растворѣ вмѣстѣ съ уксусно-известковой солью, которую они окрашиваютъ въ темно-бурый цвѣтъ. Онъ процѣживаетъ жидкость, доводитъ ее до половины объема, при помощи выпариванiя въ чугунномъ котлѣ, и затѣмъ прибавляетъ въ жидкость столько хлористоводородной кислоты, что она получаетъ сильную кислую реакцiю; обыкновенно бываетъ достаточно 2 или 3 килограмма кислоты на 150 литровъ уксуса. Смолы, находившiяся въ растворѣ, тогда отдѣляются, и ихъ снимаютъ уполовникомъ. Продолжаютъ, однако, кипятить, чтобы удалить нѣкоторыя летучiя вещества, напр. креозотъ, которыя сдѣлались свободными одновременно съ этими смолами, затѣмъ совершенно высушиваютъ уксусно-извѣстковую соль, послѣ чего перегоняютъ ее съ хлористо-водородной кислотой (отъ 90 до 95 частей хлористо-водородной кислоты въ 1,16 плотности на 100 частей уксусно-известковой соли). Чтобы выдѣлить хлористо-водородную кислоту, перешедшую при перегонкѣ, продуктъ перегоняютъ съ двухромисто-калiевой солью. Эта операцiя имѣетъ,

кромѣ того; ту выгоду, что при этомъ разрушается постороннее вещество, сообщающее особенный запахъ уксусной кислотѣ.

Такимъ *образомъ* полученная *кислота* вполнѣ годна для употребленія въ ремеслахъ, но она далеко не достигла maximum'а сгущенія. Чтобъ достигнуть этого, ее слѣдуетъ прекратить въ натріевую соль и затѣмъ поступать, какъ описано выше.

Прежде въ аптекахъ приготовляли весьма крѣпкую кислоту, подвергая *уксусно-мѣдную соль сухой перегонкѣ. Пористая мѣдь остается* въ ретортѣ послѣ этой операціи. Однако, часть этого металла переходитъ въ видѣ уксусной соли закиси и кристаллизуется въ шейкѣ реторты. Часть этой послѣдней увлекается перегоняемой кислотою, затѣмъ поглощается кислородъ, переходитъ въ соль окиси и окрапиваетъ *кислоту* въ *синій* цвѣтъ. Итакъ, *необходимо* еще разъ *очистить* уксусную кислоту, полученную по этому способу.

Кромѣ вышеописаннаго обыкновеннаго способа приготовленія, единственнаго до сихъ поръ употребляющагося въ промышлемости, существуетъ еще нѣсколько синтетическихъ способовъ приготовленія *уксусной кислоты*.

1) Приготовляютъ уксусно-каліевую соль, а слѣдовательно, и уксусмую кислоту, кипитя ціанистый метилъ съ спиртовымъ растворомъ кали, пока не прекратится совершенно отдѣленіе амміака, и затѣмъ выпариваютъ спиртъ.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\N'''\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\\overline{O''}\\OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

ціанистый метилъ. — кали. — вода. — уксусно-каліевая соль. — амміакъ.

2) Приготовляютъ также уксусно-каліевую соль, дѣйствуя угольнымъ ангидритомъ на калій-метилъ.

$$C\left\{\begin{matrix}K\\H^3\end{matrix}\right. + CO,O = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\\overline{O}\\OK\end{matrix}\right.$$

калій-метилъ. — угольный ангидритъ. — уксусно-каліевая соль.

3) Г. Melsens получилъ уксусную кислоту, подвергая трехлороуксусную *кислоту* дѣйствію *водорода* in statu nascendi, получаемаго при помощи воды и натріевой сортучки.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\underline{Cl^3}\\O\\OH\end{matrix}\right. + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Big) = 3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\underline{H^3}\\O\\OH\end{matrix}\right.$$

трехлоро-уксусная кислота. — водородъ. — хлористоводородная соль. — уксусная кислота.

Это приготовленіе есть синтетическое, такъ какъ въ **1845** году г. Кольбе удалось приготовить трехлоро-уксусную кислоту, заставляя одновременно дѣйствовать воду и хлоръ на хлористый углеродъ C^2Cl^4. Эта послѣдняя реакція имѣетъ двѣ фазы; при первой хлористое соединеніе C^2Cl^4 поглощаетъ Cl^4 и переходитъ въ хлористый углеродъ C^2Cl^6; во второй, это послѣднее тѣло превращается въ кислоты—хлористоводородную и трехлоро-уксусную.

$$C^2Cl^4 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = C^2Cl^6$$

хлористый углеродъ. — хлоръ. — хлорный углеродъ.

$$C^2Cl^6 + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\underline{Cl^3}\\O\\OH\end{matrix}\right.$$

хлорный углеродъ. — вода. — хлористоводородная кислота. — трехлоро-уксусная кислота.

Хлористый углеродъ C^2Cl^4 образуется также, если пропускать четыреххлористое соединеніе углерода CCl^4 черезъ нагрѣтую до-красна трубку; это послѣднее CCl^4 получается также при дѣйствіи сухаго хлора на сѣрнистый углеродъ.

$$CS^2 + 4\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\Big) = CCl^4 + 2\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}S\Big)$$

сѣрнистый углеродъ. — хлоръ. — четыреххлористый углеродъ. — хлористая сѣра.

4) Г. Гаричъ-Гарницкій получилъ хлористый ацетилъ, а слѣдовательно и уксусную кислоту, дѣйствуя болотнымъ газомъ на хлоръ-окись углерода.

$$CH^4 + CO''Cl^2 = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\underline{H^3}\\O\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

болотный газъ. — хлоръ-окись углерода. — хлористый ацетилъ. — хлористоводородная кислота.

Свойства. **Уксусная кислота, при maximum'ѣ сгущенія, кри-**

сталлизуется при + 170° въ прозрачныя, весьма блестящія пластинки но достаточно небольшаго количества воды, чтобы она потеряла это свойство; выше 17° она представляетъ безцвѣтную прозрачную жидкость, плотность въ 1,064, и имѣетъ весьма сильный уксусный запахъ. На вкусъ кисла; она разъѣдаетъ кожу и производитъ пузыри.

Кипитъ при 120°, плотность паровъ между 219° и 239°, по Кагуру, равна 2,12—2,7, но при нисшей температурѣ плотность гораздо больше; плотность паровъ уменьшается постепенно по мѣрѣ приближенія къ 219°, когда кринимаетъ постоянное значеніе.

Уксусная кислота притягиваетъ влажность изъ воздуха и смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ съ водою и спиртомъ; если къ ней прибавить воды, ея плотность сначала увеличивается, а потомъ уменьшается по мѣрѣ разбавленія. Maximum ея плотности равняется 1,073 и соотвѣтствуетъ гидрату $C^2H^4O^2 + aq$, который кипитъ при 104°

Пары уксусной кислоты горючи и горятъ прекраснымъ голубымъ пламенемъ.

Эта кислота растворяетъ камфору, смолы, фибринъ, свернувшуюся бѣлковину и многія другія вещества. Въ ней нѣсколько растворяется фосфоръ.

Азотная кислота на нее не дѣйствуетъ. Іодная кислота превращаетъ ее въ муравьиную кислоту или въ угольный ангидритъ, а сама переходитъ въ іодистую кислоту и даже въ свободный іодъ. Это явленіе простаго окисленія.

$$2\left(\begin{matrix} C\left\{H^3\right. \\ C\left\{\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right) + 3\left(\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\Big) = 2\left(C\left\{\begin{matrix} H \\ O \\ OH \end{matrix}\right.\right) + 2CO^2 + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\Big)$$

уксусная кислота. — кислородъ. — муравьиная кислота. — угольный ангидритъ. — вода.

Если нагрѣвать смѣсь уксусной и крѣпкой сѣрной кислотъ, то смѣсь чернѣетъ, и отдѣляется сѣрнистый ангидритъ и угольный ангидритъ. Если вмѣсто обыкновенной крѣпкой сѣрной кислоты взять двусѣрную (нордгаузенскую) кислоту, то смѣсь нагрѣвается и если еще возвысить температуру, то отдѣляется угольный ангидритъ почти свободный отъ сѣрнистаго. Наконецъ, если кропустить пары сѣрнаго ангидрита въ кристаллическую уксусную кислоту и нагрѣвать нѣкоторое время смѣсь при 75°, то получается сѣрно-уксусная кислота.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} + SO^{2\prime\prime}O = [C^2H^2(SO^2)O]^{\prime\prime}\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

уксусная кислота. — сѣрный ангидритъ. — сульфо-уксусная кислота.

Эту кислоту уединяютъ, разбавляя жидкость водою, насыщая ее углесвинцовой солью и процѣживая. Избытокъ сѣрнаго ангидрита переходитъ въ сѣрную кислоту и затѣмъ осаждается въ видѣ сѣрносвинцовой соли, между тѣмъ какъ сѣрно-уксусная соль свинца остается въ растворѣ. Ее можно кристаллизовать или употребить на приготовленіе сѣрноуксусной кислоты, подвергая соль дѣйствію струи сѣрнистаго водорода.

$$[C^2H^2(SO^2)O]''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Pb'' + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = PbS + [C^2H^2(SO^2)O]''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

СѢРНОУКСУСНАЯ СОЛЬ СВИНЦА. — СѢРНИСТЫЙ ВОДОРОДЪ. — СѢРНИСТЫЙ СВИНЕЦЪ. — СѢРНО-УКСУСНАЯ КИСЛОТА.

Пятисѣрнистый фосфоръ превращаетъ уксусную кислоту въ тіоуксусную:

$$5\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + P^2S^5 = 5\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}S\right) + P^2O^5$$

УКСУСНАЯ КИСЛОТА. — СѢРНИСТЫЙ ФОСФОРЪ. — ТІО-УКСУСНАЯ КИСЛОТА. — ФОСФОРНЫЙ АНГИДРИТЪ.

Хлоръ замѣщаетъ одинъ, два или три атома водорода уксусной кислоты. Чтобы это замѣщеніе совершалось легче, надобно оперировать на солнцѣ. Бромъ относится такъ же, какъ хлоръ, только для этого его надо нагрѣвать до высокой температуры съ уксусной кислотой, въ запаянныхъ трубкахъ.

Уксусная кислота дурно проводитъ гальваническій токъ; уксусно-каліевая соль разлагается токомъ, причемъ образуется метилъ.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right| + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + CO^2$$

УКСУСНО-КАЛІЕВАЯ СОЛЬ. — ВОДА. — МЕТИЛЪ. — ВОДОРОДЪ. — УГОЛЬНЫЙ АНГИДРИТЪ.

$$+ \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2$$

УГЛЕКАЛІЕВАЯ СОЛЬ.

Если перегонять уксусно-каліевую соль съ мышьяковистымъ ангидритомъ, то переходитъ вонючая и весьма горючая маслянистая жидкость. Это масло, извѣстное подъ именемъ дымящейся жидкости Cadet, состоитъ главнѣйшимъ образомъ изъ мышьяковистаго метила $\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}As\right)^2$.

Пяти и трехлористый фосфоръ и хлоръ-окись фосфора превращаютъ уксусную кислоту въ хлористый ацетилъ, летучій при 55°.

$$PCl^5 + 4\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = 4\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\} + PO'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

ПЯТИХЛОРИСТЫЙ ФОСФОРЪ. УКСУСНАЯ КИСЛОТА. ХЛОРИСТЫЙ АЦЕТИЛЪ. ХЛОРИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА. ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА.

Хлористый ацетилъ, перегнанный надъ уксусно-каліевой солью, превращается въ уксусный ангидритъ, летучій при 137°,5.

$$\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\Big\}O$$

ХЛОРИСТЫЙ АЦЕТИЛЪ. УКСУСНОКАЛІЕВАЯ СОЛЬ. ХЛОРИСТЫЙ КАЛІЙ. УКСУСНЫЙ АНГИДРИТЪ.

Если нагрѣвать уксусную кислоту съ различными спиртами въ запаянныхъ на лампѣ трубкахъ, то она превращаетъ ихъ въ эѳиры; по этому способу можно получить уксусный этилъ.

$$\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$$

УКСУСНАЯ КИСЛОТА. СПИРТЪ. УКСУСНО-ЭТИЛОВЫЙ ЭѲИРЪ. ВОДА.

Уксусно-этиловый эѳиръ имѣетъ эѳирный запахъ, немного растворимъ въ водѣ. Бромъ разлагаетъ его, причемъ образуется бромоуксусная кислота и бромистый этилъ (Крафтсъ).

$$\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}C^2H^3BrO\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C^2H^5\\Br\end{matrix}\Big\}$$

УКСУСНО-ЭТИЛОВЫЙ ЭѲИРЪ. БРОМЪ. БРОМО-УКСУСНАЯ КИСЛОТА. БРОМИСТЫЙ ЭТИЛЪ.

Тотъ же эѳиръ, если его обрабатывать натріемъ, замѣняетъ одинъ или два атома водорода на натрій. Іодистыя кроизводныя, такимъ образомъ полученныя, подвергаются двойному разложенію съ іодистыми этиломъ и метиломъ и образуютъ гомологи уксусно-этиловаго эѳира (Франкландъ).

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\\hline O\\OCH^3\end{matrix}\right. + \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Na^2\\H\\\hline O\\OHC^5\end{matrix}\right. + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}$$

УКСУСНО-ЭТИЛОВЫЙ ЭѲИРЪ. НАТРІЙ. ДВУНАТРІЕВЫЙ ЭѲИРЪ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ. ВОДОРОДЪ.

$$C\left\{\begin{matrix}Na^2\\H\end{matrix}\right. \atop C\left\{\begin{matrix}O\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}CH^3\\J\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\right\}\right) + \begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\H\end{matrix}\right.\\C\left\{\begin{matrix}O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

двунатріевая соль уксусной кислоты. — іодистый метилъ. — іодистый натрій. — масляная соль (диметило-уксусный этилъ).

Уксусная кислота—кислота сильная, образующая вполнѣ опредѣленныя соли, происходящія, для одноатомныхъ металловъ, въ слѣдствіе замѣщенія атома водорода атомомъ металла. Многія изъ этихъ солей соединяются съ частицей свободной уксусной кислоты и образуютъ такъ называемыя двууксусныя соли:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\M\end{matrix}\right\}O, \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Въ этихъ соединеніяхъ, уксусная кислота должна быть разсматриваема за играющую ту же роль, что кристаллизаціонная вода въ соляхъ.

Если къ растворимымъ уксуснымъ солямъ прибавить нѣсколько хлористаго желѣза, то онѣ принимаютъ темно-красный цвѣтъ. Это окрашеніе, зависящее отъ уксусно-желѣзной соли окиси, исчезаетъ подъ вліяніемъ возстановляющихъ тѣлъ, которыя приводятъ уксусно-желѣзную соль окиси въ состояніе таковой же соли закиси.

Нагрѣтыя съ избыткомъ щелочи, уксусныя соли отдѣляютъ болотный газъ.

Если ихъ перегонять съ разбавленной сѣрной кислотою, то онѣ образуютъ уксусную кислоту, которую можно узнать по свойству образовывать основныя свинцовыя соли, которыя окрашиваютъ въ синій цвѣтъ лакмусъ, если ихъ смѣшать съ глетомъ, облить водою и поставить въ тепломъ мѣстѣ.

Къ стр. 169. **Масляная кислота.** $\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\right\}O$. *Приготовленіе.*

1) Масляная кислота встрѣчается готовой въ вѣтвяхъ и плодахъ нѣкоторыхъ растеній, напр. въ сладкихъ стручкахъ и Tamarix indica, откуда ее можно добыть, перегоняя эти части растенія съ слабой сѣрной кислотой. Но по этому способу нельзя получить большаго количества масляной кислоты.

2) Въ коровьемъ маслѣ находится среднее жирное тѣло, трибутеринъ обыкновеннаго глицерина, который при омыленіи кали или натромъ распадается на щелочную масляную соль и глицеринъ.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\(C^4H^7O^3)\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 3\left(\begin{matrix}C^4H^7O\\K\end{matrix}\right\}\Big) + \left.\begin{matrix}C^3H^{5''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$$

ТРИБУТЕРИНЪ ОБЫКНОВЕННАГО ГЛИЦЕРИНА. ГИДРАТЪ КАЛІЯ. МАСЛЯНО-КАЛІЕВАЯ СОЛЬ. ГЛИЦЕРИНЪ.

Изъ этого-то соединенія была добыта масляная кислота въ первый разъ г. Шеврелемъ. Но бутеринъ всегда смѣшанъ со множествомъ другихъ среднихъ жирныхъ тѣлъ, отъ которыхъ его трудно отдѣлить, и изъ которыхъ многія при перегонкѣ образуютъ летучія кислоты, гомологическія масляной кислотѣ (капроновую, каприловую и каприновую). Изъ чего слѣдуетъ, что масляную кислоту, приготовленную при помощи коровьяго масла, весьма трудно очистить. Такъ какъ, кромѣ того, кислоты получается немного, то этотъ способъ совершенно не употребляется.

3) Масляная кислота образуется при особенномъ броженіи различныхъ родовъ сахаровъ, крахмала и другихъ подобныхъ веществъ. Если эти вещества оставить въ присутствіи казеина и сродныхъ съ нимъ тѣлъ, при температурѣ около 30°, то сперва образуется грибокъ-микодермъ, который дѣйствуетъ какъ ферментъ и превращаетъ ихъ въ молочную кислоту, затѣмъ развивается наливочное животное (инфузорія), дѣйствующее какъ ферментъ, и подъ его вліяніемъ молочная кислота превращается въ масляную, угольный ангидритъ и водородъ.

Слѣдующее уравненіе объясняетъ это превращеніе.

$$2\,C^3H^6O^3 = C^4H^8O^2 + 2\,CO^2 + 2\,H^2$$

МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА. МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА. УГОЛЬНЫЙ АНГИДРИДЪ. ВОДОРОДЪ.

Однако, такъ какъ тутъ происходитъ не простая химическая реакція, но проявленіе жизненной дѣятельности, то весьма вѣроятнѣе, что явленіе гораздо сложнѣе, и вышенаписанное уравненіе точно только повидимому.

Вотъ какъ поступаютъ, чтобъ приготовить масляную кислоту при помощи броженія.

Растворяютъ три килограмма тростниковаго сахара и пятьнадцать граммовъ винной кислоты въ пятьнадцати килограммахъ кипящей воды, оставляютъ это нѣсколько дней въ покоѣ, потомъ прибавляютъ смѣсь шестидесяти граммовъ стараго гнилаго сыра, распущеннаго въ четырехъ килограммахъ сыворотки, и полкилограмма отмученаго мѣла. Смѣсь оставляютъ въ покоѣ при 30° или 35°, и перемѣшиваютъ нѣсколько разъ въ день; черезъ двѣнадцать дней она превращается въ густое тѣсто молочноизвестковой соли. Черезъ нѣсколько дней масса

становится болѣе жидкой, и въ ней начинаютъ развиваться пузырьки газа. Когда отдѣленіе газа совершенно прекратится, что имѣетъ мѣсто не раньше, какъ через пять или шесть недѣль,—броженіе кончилось Тогда къ жидкости прибавляютъ растворъ четырехъ килограмовъ кристаллизованной угленатріевой соли и процѣживаютъ сквозь полотно для отдѣленія углеизвестковой соли, которую промываютъ сколько возможно.

Процѣженную жидкость доводятъ кипѣніемъ до пяти килограммовъ, затѣмъ прибавляютъ 2 кил. 750 гр. сѣрной кислоты; тогда большая часть масляной кислоты выдѣляется въ видѣ масла, которое всплываетъ на поверхность и сливается посредствомъ воронки съ краномъ. Водянистая жидкость затѣмъ перегоняется. Перегонъ насыщается угленатріевой солью, достодолжнымъ образомъ выпаривается и обрабатывается сѣрной кислотой; такимъ образомъ получается новое количество масляной кислоты, которое прибавляется къ прежде полученной

Наконецъ, такимъ образомъ полученную масляную кислоту перегоняютъ, прибавивъ предварительно шестьдесятъ граммовъ сѣрной кислоты на каждый килограммъ. Эта кислота прибавляется для того, чтобы превратить среднюю сѣрно-натріевую соль, съ которой смѣшана масляная кислота, въ двусѣрную; иначе, во время перегонки происходили бы толчки. Первыя части перегона, содержащія воду, бросаютъ Перемѣняютъ пріемникъ, когда температура достигла 164°. Тогда переходитъ чистая масляная кислота.

Г. Шубертъ предложилъ замѣнять при этой операціи сыръ говядиной и сахаръ крахмальнымъ клейстеромъ (1 часть говядины на 4 крахмала); тогда, по его словамъ, броженіе окончится въ пять—шесть дней. Г. Виклесъ говоритъ, что этотъ весьма недорогой способъ хорошъ еще тѣмъ, что удается въ небольшомъ размѣрѣ.

4) Масляная кислота можетъ быть еще приготовлена окисленіемъ бутиловаго спирта, который извлекаютъ при помощи дробной перегонки тѣхъ же остатковъ, которые служатъ для приготовленія амиловаго спирта. Но такъ какъ въ этихъ остаткахъ заключается весьма мало бутиловаго спирта, и требуется много времени, чтобы выдѣлить этотъ спиртъ въ чистомъ видѣ, то способъ этотъ никогда не употребляется для приготовленія масляной кислоты.

5) Если дѣйствовать іодистымъ метиломъ или іодистымъ этиломъ на различныя одно и двунатріевыя производныя уксусно-этиловаго эѳира, то получаются тѣла, которыя имѣютъ тотъ же составъ, что масляно-этиловый эѳиръ, и которыя, слѣдовательно, дадутъ кислоты того же состава, какъ масляная, посредствомъ омыливанія (Франкландъ и Дуппа.)

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}Na^2\\H\\\hline O\\OC^2H^5\end{array}\right. + 2CH^3J = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}(CH^3)^2\\H\\\hline O\\OC^2H^5\end{array}\right. + NaJ$$

двунатріевый эѳиръ уксусной кислоты. — іодистый метилъ. — двуметилоуксусный эѳиръ. — іодистый натрій.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}Na\\H^3\\\hline O\\OC^2H^5\end{array}\right. + C^2H^5J = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{array}{l}C^2H^5\\H^2\\\hline O\\OC^2H^5\end{array}\right. + NaJ$$

натріевый уксусный этилъ. — іодистый этилъ. — этилоуксусный эѳиръ. — іодистый натрій.

Двуметило-уксусный и этило-уксусный эѳиры, производятъ ли они двѣ кислоты, тожественныя между собою и съ масляной кислотой, получаемой посредствомъ броженія, или же эти три кислоты только изомеры — еще нельзя сказать съ точностью. Вѣроятно, впрочемъ, что этило-уксусная кислота тожественна съ означенной масляной и изомерна съ кислотой двуметило-уксусной.

Свойства. Чистая масляная кислота есть жидкость безцвѣтная, весьма подвижная, съ запахомъ, среднимъ между запахомъ коровьяго масла и уксусной кислоты; она на вкусъ кисла и жгуча.

Плотность масляной кислоты въ наисгущенномъ видѣ 0,9886 при 0, 0,9739 при 15° и 0,9675 при 25°; плотность смѣси изъ двухъ частей этой кислоты и одной воды равна 1,00287.

Масляная кислота растворима во всѣхъ пропорціяхъ въ водѣ, спиртѣ и древесномъ спиртѣ. Она кипитъ при 164°; плотность ея паровъ при 261° равна 3,7. Подобно какъ для уксусной кислоты это число становится постояннымъ только при температурѣ, довольно удаленной отъ точки кипѣнія. Масляная кислота не отвердѣваетъ при 20°, но она кристаллизуется въ широкія пластинки въ смѣси угольнаго ангидрита и эѳира. Она дѣйствуетъ на кожу, разрушая ее.

Пары масляной кислоты горючи и горятъ синимъ пламенемъ.

Масляная кислота не измѣняется при обыкновенной температурѣ сѣрною кислотою; даже при нагрѣваніи этой смѣси она разлагается только отчасти.

При обыкновенной температурѣ азотная кислота не дѣйствуетъ на масляную; но при продолжительномъ кипяченіи превращаетъ ее въ янтарную кислоту.

$$2C^4H^8O^2 + 3O^2 = 2H^2O + C^4H^6O^4$$

масляная кислота. кислородъ. вода. янтарная кислота.

Подъ вліяніемъ сухаго хлора, на солнцѣ, масляная кислота превращается сперва въ двухлоро-масляную, а затѣмъ въ четыреххлоромасляную.

Бромъ, при обыкновенной температурѣ, не дѣйствуетъ на масляную кислоту, но если заключить смѣсь этихъ двухъ веществъ въ запаянныя на лампѣ трубки и нагрѣвать ихъ при температурѣ между 150° и 200°, то образуется бромисто-водородная кислота, и смотря по количеству брома, одно- или двубромомасляная. Послѣдняя кристализуется. Часто при этомъ отлагается уголь, и часть кислоты, совершенно разложившейся, уступаетъ кислородъ другой части того же тѣла, которая превращается въ янтарную кислоту.

Пятихлористый фосфоръ превращаетъ масляную кислоту въ хлористый бутирилъ.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\right\}O + PCl^5 = PCl^3O + HCl + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\}$$

масляная кислота. пятихлористый фосфоръ. хлоръ-окись фосфора. хлористо-водородная кислота. хлористый бутирилъ.

Это хлористое соединеніе кипитъ при 95°. Оно разлагается въ соприкосновеніи съ водою, образуя масляную кислоту и хлористоводородную; при перегонкѣ надъ сухою масляно-натріевой солью, оно образуетъ хлористый натрій и масляный ангидридъ, летучій при 190°.

Будучи одноосновной и одноатомной, масляная кислота мѣняетъ атомъ водорода на атомъ металла или на одноатомный спиртовый радикалъ и образуетъ такимъ образомъ среднія соли или эѳиры.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O'\\M'\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^7O'\\R'\end{matrix}\right\}O$$

средняя масляная соль. средній масляный эѳиръ.

Сухія масляныя соли не имѣютъ запаха; но влажныя пахнутъ масломъ. Онѣ обыкновенно растворимы въ водѣ и кристаллизуются; если ихъ бросить въ воду, то онѣ кружатся по поверхности.

Масляноизвестковая соль, если ее подвергнуть перегонкѣ, образуетъ бутиронъ $C^7H^{14}O = \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^3H^7\end{matrix}\right\}$; кромѣ того, при этомъ получаются низшіе ацетоны того же ряда.

Валеріановая кислота $\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O$. *Приготовленіе.* Эта кислота въ первый разъ была добыта изъ жира морскихъ свинокъ, который заключаетъ ее въ видѣ средняго жирнаго тѣла; послѣ, она была получена изъ корня валеріана. Теперь ее приготовляютъ исключительно окисленіемъ амиловаго спирта, при чемъ на мѣсто H^2 становится O.

$$\underset{\text{амиловый спиртъ.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{кислородъ.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{вода.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{валеріановая кислота.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^9O'\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Вотъ какъ поступаютъ при этомъ.

Растворяютъ амиловый спиртъ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ; жидкость по каплямъ приливаютъ въ водяной растворъ двухромисто-каліевой соли и перегоняютъ когда реакція остановится. Переходитъ водяной растворъ валеріановой кислоты, покрытой маслянистымъ слоемъ валеріановаго альдегида. Послѣдній сливаютъ, насыщаютъ кислую жидкость углещелочною солью и выпариваютъ до суха. Затѣмъ валеріано-щелочная соль перегоняется съ слабой сѣрной кислотой; перегонъ подвергается дробной перегонкѣ и такимъ образомъ лишается заключавшейся въ немъ воды.

Можно еще нагрѣвать смѣсь изъ одной части амиловаго спирта и десяти частей известковаго кали, сперва при 170°, потомъ при 200° въ продолженіе 10—12 часовъ, пока не прекратится совершенно отдѣленіе газа. Смѣсь охлаждаютъ безъ доступа воздуха, потому что она самовозгорается, и затѣмъ перегоняютъ съ разбавленной сѣрной кислотой. Перегонъ насыщаютъ угленатріевой солью и выпариваютъ до суха; при этомъ онъ лишается маслянистыхъ веществъ, которыя могли заключаться въ видѣ примѣси. Затѣмъ его перегоняютъ съ сѣрной кислотой и отдѣляютъ отъ него воду при помощи новыхъ перегонокъ.

Свойства. Валеріановая кислота есть жидкость подвижная, безцвѣтная, кислаго и остраго вкуса, сильнаго, неслабѣющаго запаха, напоминающаго запахъ валеріаны; она кипитъ, не измѣняясь, при 175° и не отвердѣваетъ при —15°. Плотность ея при 16°5, равна 0,937; плотность паровъ = 3,68—3,66. На языкѣ она производитъ бѣлое пятно.

Пары валеріановой кислоты горятъ коптящимъ пламенемъ. Если при помощи минеральной кислоты разлагать валеріановую соль подъ водою, то она отдѣляется въ видѣ маслянистаго гидрата $C^5H^{10}O^2 + aq$, который кипитъ при низшей температурѣ, чѣмъ нормальная кислота; при нагрѣваніи лишается воды; плотность ея равна 0,950 (выше, чѣмъ сухой кислоты).

Валеріановая кислота смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ со спиртомъ и эѳиромъ; уксусная кислота въ 1,07 плотности растворяетъ также большія количества ея, но вода растворяетъ только тридцатую часть своего вѣса при 12°. Стало быть, спиртовый растворъ валеріановой кислоты мутится, если прибавить немного воды, и снова свѣтлѣетъ при прибавленіи болѣе значительнаго количества.

Камфора и нѣкоторыя смолы растворяются въ валеріановой кислотѣ. Сѣра въ ней совершенно нерастворима.

Сѣрная кислота при нагрѣваніи обугливаетъ валеріановую кислоту, при чемъ отдѣляется сѣрнистый ангидритъ. Крѣпкая азотная кислота превращаетъ ее въ нитро-валеріановую:

$$C^5H^{10}O^2 + NHO^3 + H^2O = C^5H^9(NO^2)O^2$$

валеріановая кислота.	азотная кислота.	вода.	нитровалеріановая кислота.

Если въ трубку, накаленную докрасна и наполненную кусками пемзы, пропускать пары валеріановой кислоты, то образуется много газовъ, между которыми различаютъ угольный ангидритъ, окись углерода, этиленъ, пропиленъ, бутиленъ и, быть можетъ, другіе углеродистые водороды ряда C^nH^{2n}. Пропиленъ C^3H^6, кажется образуется въ большемъ, противъ другихъ углеродистыхъ водородовъ, количествѣ.

При перегонкѣ съ избыткомъ барита, валеріановая кислота образуетъ равнымъ образомъ газообразные продукты, между которыми встрѣчаются углеродистые водороды ряда этилена (C^nH^{2n}), свободный водородъ и, можетъ быть, болотный газъ.

Хлоръ превращаетъ валеріановую кислоту въ продукты замѣщенія. Бромъ при обыкновенной температурѣ на нее не дѣйствуетъ, при 100° и выше превращаетъ ее въ бромо-валеріановую кислоту.

Валеріановая кислота дурно проводитъ гальваническій токъ, но валеріано-каліевая соль въ водномъ растворѣ, подверженная дѣйствію тока, отдѣляетъ водородъ, угольный ангидритъ и бутиленъ C^4H^8, въ то же время образуется жидкій дибутилъ C^8H^{18}, который всплываетъ поверхъ жидкости.

Валеріановая кислота образуетъ опредѣленныя соли, происходящія отъ замѣщенія ея типическаго водорода металломъ. Эти соли соотвѣтствуютъ общей формулѣ $\left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ M \end{matrix}\right| O.$

Подъ вліяніемъ хлоръ-окиси фосфора, сухая валеріано-каліевая соль превращается въ валеріановый ангидритъ, летучій при 215°.

$$PO'''\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + 6\left(\begin{matrix}C^5H^9O\\K\end{matrix}\Big\}O\right) = PO'''\begin{cases}OK\\OK\\OK\end{cases} + 3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)$$

хлоръ-окись фосфора — валеріано-калиевая соль — фосфорно-калиевая соль — хлористый калій.

$$+ 3\left(\begin{matrix}C^5H^9O\\C^5H^9O\end{matrix}\Big\}O\right)$$

валеріановый ангидридъ.

Сухія валеріановыя соли не имѣютъ запаха; влажныя, напротивъ, съ сильнымъ запахомъ валеріановой кислоты.

Если ихъ бросить въ воду, то они вертятся на ея поверхности; нѣкоторыя изъ нихъ, именно валеріанощелочныя соли имѣютъ сахаристый вкусъ.

Бензойная кислота $\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\Big\}O$. Бензойная кислота извѣстна издавна и получается при помощи множества реакцій:

Приготовленіе. 1) Бензойную кислоту извлекаютъ изъ роснаго ладана, въ которомъ она находится готовой. Для этого 500 граммовъ ладана, превращеннаго въ крупный порошокъ, помѣщаютъ въ плоскій сосудъ изъ листоваго желѣза, имѣющій отъ 25 до 30 сантиметровъ въ діаметрѣ и отъ 5 до 6 сантиметровъ глубины. Къ краямъ этого сосуда приклеиваютъ листъ пропускной бумаги, предварительно натянувъ ее надъ сосудомъ; надъ нею устанавливаютъ картонный цилиндръ, величиною съ мужскую шляпу, открытый только снизу. Этотъ цилиндръ укрѣпляютъ при помощи бичевки, которую привязываютъ къ краямъ сосуда. Затѣмъ сосудъ нагрѣваютъ въ продолженіе 3 или 4 часовъ, въ песчаной банѣ, при умѣренной температурѣ. Пары бензойной кислоты проходятъ сквозь проточную бумагу, и кристаллизуются въ картонномъ цилиндрѣ, между тѣмъ какъ маслянистые и пригорѣлые продукты не пропускаются бумагой.

По этому способу отдѣляется далеко не вся бензойная кислота, заключающаяся въ росномъ ладанѣ. Лучшихъ результатовъ достигаютъ, кипятя въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ росный ладанъ въ горшкѣ съ известковымъ молокомъ, процѣживая и сгущая жидкость, и наконецъ осаждая ее хлористоводородной кислотой. Осаждающаяся бензойная кислота должна быть очищена возгонкой или кристаллизаціей въ кипящей водѣ.

2) Такъ какъ въ послѣдиее время бензойная кислота стала употребляться въ промышлености, то нынче приготовляютъ ее большими количествами изъ мочи травоядныхъ животныхъ, въ которой заклю-

чается гипуровая кислота. Для этого достаточно вскипятить эту мочу съ хлористоводородной кислотой и затѣмъ дать остыть. При охлажденіи кристаллизуется бензойная кислота, и ее остается только очистить кристаллизаціей въ кипящей водѣ. Моча, изъ которой осаждается бензойная кислота, заключаетъ въ растворѣ гликоколь (гликоладмидную кислоту) $C^2H^5NO^2$.

$$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H\end{matrix}\right\}O\right] \\ \begin{matrix}C^7H^5O \\ H\end{matrix}\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H\end{matrix}\right\}O\right] \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C^7H^5O \\ H\end{matrix}\right\}O$$

гипуровая кислота (бензо-гликоколь). вода. гликоколь. бензойная кислота.

3) Гг. Лаутъ (Lauth) и Гримо показали, что можно получить значительное количество бензойной кислоты, окисляя азотною кислотою однохлористый толуэнъ, приготовленный при нагрѣваніи (хлористый бензилъ).

Только два первые способа употребляются въ настоящее время въ промышлености; но стоило бы замѣнить ихъ способомъ гг. Лаута и Гримо.

Кромѣ этихъ способовъ приготовленія, которые суть или могутъ быть промышлеными, получаютъ еще бензойную кислоту слѣдующимъ образомъ.

4) Бензойный альдегидъ (масло горькихъ миндалей), получаемый изъ горькихъ миндалей перегонкою ихъ съ водою, окисляется на воздухѣ и такимъ образомъ превращается въ бензойную кислоту.

$$2\,C^7H^6O + \left.\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right\} = 2C^7H^6O^2$$

бензойный альдегидъ. кислородъ. бензойная кислота.

5) Если трехлористый толуэнъ нагрѣвать съ крѣпкимъ спиртовымъ растворомъ гидрата калія, то онъ превращается въ бензойно-каліевую соль и хлористый калій (Наке).

$$C^7H^5Cl^3 + 4\left(\left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^7H^5O \\ K\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}K \\ Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

трехлористый толуэнъ. гидратъ калія. бензойно-каліевая соль. хлористый калій.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O\right)$$

вода.

6) Бензойная кислота образуется, если дѣйствовать водою на хлористый бензоилъ, а этотъ послѣдній получается при дѣйствіи бензина въ парахъ на хлорокись углерода (Гарничъ-Гарницкій):

$$C^6H^6 + CO''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C^6H^5(CO)\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

бензинъ. хлорокись углерода. хлористый бензоилъ. хлористо-водородная кислота.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5(CO)\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O$$

хлористый бензоилъ. вода. хлористо-водородная кислота. бензойная кислота.

7) Наконецъ, бензойная кислота получается при множествѣ реакцій. Такъ ее получаютъ при окисленіи кумена, этилъ-бензина, коричнаго альдегида, коричной кислоты, цинамена, казеина, желатины и т. д. и т. д.

Свойства. Бензойная кислота кристаллизуется въ пластинкахъ или иглахъ, гибкихъ, прозрачныхъ и похожихъ на перламутръ; она имѣетъ пріятный запахъ, напоминающій запахъ роснаго ладана, на вкусъ кисла и ѣдка. Она плавится при 120°, возгоняется при 145° и кипитъ безъ измѣненія при 239°; пары ея ѣдки и возбуждаютъ сильный кашель. Она растворяется въ двойномъ противъ своего вѣса количествѣ кипящей воды, и только въ двѣсти разъ большемъ противъ своего вѣса количествѣ холодной воды. Спиртъ и эѳиръ растворяютъ ее въ большомъ количествѣ.

Сѣрная крѣпкая кислота растворяетъ бензойную, но вода осаждаетъ послѣднюю изъ раствора. Нордгаузенская сѣрная кислота и особенно сѣрный ангидритъ превращаютъ бензойную кислоту въ сульфобензойную. Эта послѣдняя образуетъ съ баритомъ растворимую въ водѣ соль, а потому легко можетъ быть отдѣлена отъ заключающагося въ ней излишка сѣрнаго ангидрита. Для этого стоитъ только разбавить ее водою, осадить растворъ баритовой водой, пропустить черезъ жидкость струю углекислаго газа для удаленія излишка гидрата барія, процѣдить и оставить выпариваться. Сульфобензойная соль барія кристаллизуется.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O + SO^{2''}O = \left.\begin{matrix}C^7H^4(SO^2OH)'\\H\end{matrix}\right\}O = (C^7H^4SO^2)''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

бензойная кислота. сѣрный ангидридъ. сульфобензойная кислота.

Крѣпкая азотная кислота превращаетъ бензойную кислоту въ нитробензойную, а смѣсь сѣрной и азотной кислотъ превращаетъ ее въ двунитробензойную.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^7H^4(NO^2)O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

бензойная кислота. азотная кислота. нитробензойная кислота. вода.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^7H^3(NO^2)^2O\\H\end{matrix}\right\}O$$

бензойная кислота. азотная кислота. двунитробензойная кислота.

$$+\ 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

вода.

Если нитробензойную кислоту подвергнуть дѣйствiю возстановляющихъ тѣлъ, то она переходитъ въ оксибензаминовую кислоту, неправильно называемую бензаминовой:

$$\left.\begin{matrix}C^7H^4(NO^2)O\\H\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^7H^4O''\\H\end{matrix}\right\}O\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

нитробензойная кислота. водородъ. оксибензаминовая кислота.

$$+\ 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

вода.

Хлоръ, при содѣйствiи солнца, кажется, образуетъ продукты замѣщенiя бензойной кислоты. Однохлористое производное, по крайней мѣрѣ, получается легко при нагрѣванiи бензойной кислоты съ пятихлористой сюрьмой.

Бромъ не дѣйствуетъ на бензойную кислоту при обыкновенной температурѣ, но онъ превращаетъ бензойно-серебряную соль въ бромобензойную кислоту. Эта послѣдняя, при дѣйствiи аммонiака, переходитъ въ оксибензаминовую кислоту (Алексѣевъ).

$$C^7H^5AgO^2 + Br^2 = AgBr + C^7H^5BrO^2$$

бензойно-серебряная соль. бромъ. бромистое серебро. бромобензойная кислота.

$$C^7H^5BrO^2 + 2\,NH^3 = C^7H^7NO^2 + NH^4Br$$

бромобензойная кислота. — аммоніакъ. — оксибензаминовая кислота. — бромистый аммоній.

Подверженная дѣйствію водорода, in statu nascenti, бензойная кислота отчасти возстановляется въ бензойный альдегидъ (Кольбе) и даже въ бензойный спиртъ (Фридель) и отчасти соединяется съ H^2 и образуетъ новую кислоту гидробензойную:

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}$$

бензойная кислота. — водородъ. — вода. — бензойный альдегидъ.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}O$$

бензойная кислота. — водородъ. — вода. — бензойный спиртъ.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^7H^7O\\H\end{matrix}\right\}O$$

бензойная кислота. — водородъ. — гидробензойная кислота.

При перегонкѣ съ избыткомъ извести или барита, бензойная кислота разлагается на угольный ангидритъ и бензинъ C^6H^6; то же разложеніе происходитъ, если направлять пары этой кислоты черезъ нагрѣтую до-красна трубку, или проще, если перегонять одну часть бензойной кислоты съ пятью или шестью частями пемзы въ мелкомъ порошкѣ.

$$C^7H^6O^2 = CO^2 + C^6H^6$$

бензойная кислота. — угольный ангидритъ. — бензинъ.

При обрабатываніи бензойной кислоты пятихлористымъ фосфоромъ образуется хлористый бензоилъ.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O + PCl^5 = PCl^3O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\}$$

бензойная кислота. — пятихлористый фосфоръ. — хлорокись фосфора. — хлористо-водородная кислота. — хлористый бензоилъ.

Это хлористое соединеніе кипитъ при 196°. Если его перегонять надъ сухой бензойнонатріевой солью, то образуется бензойный ангид-

рить, тѣло кристаллизующееся, плавящееся при 42° и летучее безъ разложенія при 310°.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O$$

хлористый бензоилъ. бензойно-калиевая соль. хлористый калій. бензойный ангидритъ.

Бензойная кислота, дѣйствуя на основанія, мѣняетъ свой типическій водородъ на металлъ и образуетъ соли, соотвѣтствующія общей формулѣ: $\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\M'\end{matrix}\right\}O.$

Большая часть бензойныхъ солей растворимы въ водѣ. Растворимыя минеральныя и органическія кислоты осаждаютъ бензойную кислоту изъ ея соляныхъ растворовъ; бензойноизвестковая соль, подверженная сухой перегонкѣ, образуетъ бензофенонъ $C^{13}H^{10}O$, бензинъ C^6H^6, дифенилъ $C^{12}H^{10}$ и углеродистый водородъ, изомерный нафталину, $C^{10}H^8$.

Бензойная кислота легко превращаетъ спирты въ эѳиры подъ дѣйствіемъ струи газообразной хлористоводородной кислоты

Приложеніе къ бензойной кислотѣ.

Гипуровая кислота. Гипуровая кислота встрѣчается въ видѣ натріевой или амміачной соли въ мочѣ травоядныхъ; она находится и въ человѣческой мочѣ только въ гораздо меньшей пропорціи. Дознано, что это количество можетъ увеличиваться въ нѣкоторыхъ болѣзняхъ, какъ-то, при непомѣрномъ мочетеченіи (diabète) и пляскѣ Святаго-Вита; оно увеличивается также, если принять внутрь нѣкоторыя вещества, какъ-то бензойную кислоту, бензойный этилъ, бензойный альдегидъ и коричную кислоту. Нельзя сомнѣваться, что въ этомъ случаѣ образованіе гипуровой кислоты зависитъ отъ принятой бензойной, ибо если вмѣсто бензойной кислоты принять одинъ изъ ея гомологовъ, толуиновую кислоту, напр., то моча содержитъ гомологъ гипуровой кислоты.

Когда лошади много работаютъ, то въ ихъ мочѣ содержится не гипуровая, а бензойная кислота.

Приготовленіе. 1) Гипуровая кислота можетъ быть приготовлена дѣйствіемъ хлористаго бензоила на цинковое или серебряное производное гликоколя (Dessaignes).

$$C^7H^4AgNO^3 + C^7H^5OCl = AgCl + C^9H^9NO^3$$

серебряное производное гликоколя. — хлористый бензоилъ. — хлористое серебро. — гипуровая кислота.

2) Обыкновенно гипуровую кислоту извлекаютъ изъ коровьей мочи. По г. Грегори, лучшій для этого способъ соотоитъ въ томъ, чтобы прибавить известковаго молока къ свѣжей мочѣ, кипятить въ продолженіе нѣсколькихъ секундъ и выпарить до одной десятой жидкость, предварительно процѣженную еще въ тепломъ видѣ. Такимъ образомъ сгущенную жидкость насыщаютъ съ избыткомъ хлористо-водородной кислотой; если ее затѣмъ охладить, то кристаллизуется большое количество нечистой гипуровой кислоты; чтобы очистить, ее снова превращаютъ въ известковую соль.

Свойства. Гипуровая кислота кристаллизуется въ большихъ блестящихъ кристаллахъ ромбической системы, имѣющихъ плотность 1,5308. На вкусъ она горька; для ея растворенія при 0° требуется 600 частей воды и гораздо меньшее количество кипящей воды. Ея водный растворъ окрашиваетъ лакмусъ въ слабый красный цвѣтъ; спиртъ легко растворяетъ ее, а эѳиръ съ трудомъ; она растворяется также немного въ водѣ, къ которой прибавлено хлористоводородной кислоты.

Гипуровая кислота плавится при небольшомъ нагрѣваніи; при 240° она кипитъ, разлагаясь; при этомъ образуется бензойная кислота, ціанистый фенилъ, уголь и продуктъ, имѣющій сильный ціанисто-водородный запахъ.

Кипящія слабыя минеральныя кислоты заставляютъ воду соединяться съ гипуровой кислотой и превращаютъ ее въ гликоколь и бензойную кислоту:

$$\left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ C^7H^5O \\ H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}\left[\left.\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H\end{matrix}\right\} O\right]' \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C^7H^5O \\ H\end{matrix}\right\} O$$

гипуровая кислота. — вода. — гликоколь. — бензойная кислота.

При дѣйствіи кипящихъ щелочныхъ растворовъ, происходитъ то же разложеніе, только бензойная кислота получается тогда въ видѣ бензойной соли.

Азотистая кислота превращаетъ гипуровую кислоту въ бензогликолевую воду и свободный азотъ.

$$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ H\end{matrix}\right\}O\right] \\ C^7H^5O' \\ H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO \\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}N \\ N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O$$

гипуровая кислота, азотистая кислота, азотъ. вода.

$$+ \left.\begin{matrix}C^2H^2O'' \\ C^7H^5O \\ H\end{matrix}\right\}O^2$$

бензогликолевая кислота,

Если гипуровую кислоту кипятить съ окисляющими тѣлами, напр. съ перекисью свинца PbO^2, то получается вода, угольный ангидридъ и бензамидъ (Echling).

$$2\,C^9H^9NO^3 + 3\,O^2 = 2\,H^2O + 4\,CO^2 + 2\,C^7H^7NO$$

гипуровая кислота. кислородъ. вода. угольный ангидридъ. бензамидъ.

Гипуровая кислота растворяется въ такомъ количествѣ въ водномъ растворѣ фосфорнонатріевой соли, что этотъ растворъ теряетъ щелочную реакцію и пріобрѣтаетъ кислую. Это явленіе объясняетъ кислую реакцію свѣжей мочи человѣка и животныхъ.

Гипуровая кислота замѣняетъ атомъ водорода на одноатомные металлы, и образуетъ соли, коихъ общая формула есть $C^9H^8M'NO^3$. Если же соли перегонять съ известью въ избыткѣ, то одновременно получаются бензинъ и аммоніакъ.

Строеніе гипуровой кислоты. Гипуровая кислота есть вторичный амидъ, происходящій отъ одной частицы аммоніака, коего атомъ водорода замѣщенъ одноатомнымъ остаткомъ гликолевой кислоты $\left.\begin{matrix}C^2H^2O \\ H\end{matrix}\right\}O$, а другой бензоиломъ C^7H^5O; всѣ ея реакціи весьма хорошо объясняютъ эту гипотезу.

Въ пользу этого взгляда говоритъ и ея синтетическое образованіе при помощи хлористаго бензоила и серебряной соли гликоколя. Но такъ какъ атомъ водорода, который въ этой соли замѣщенъ серебромъ, не есть тотъ самый, который въ гипуровой кислотѣ замѣщенъ бензоиломъ, то должно принять, что реакція совершается въ двухъ фазахъ. Въ первой, хлористый бензоилъ, дѣйствуя на серебряную соль гликоколя, образуетъ гипуро-серебряную соль и хлористоводородную кислоту, а во второй

фазѣ эта хлористоводородная кислота превращаетъ гипуро-серебряную соль въ гипуровую кислоту, а сама переходитъ въ хлористое серебро.

Первая фаза реакціи.

$$\left.\begin{array}{r}\left[\begin{array}{r}C^2H^2O'' \\ Ag\end{array}\left\}O\right.\right]' \\ H \\ H\end{array}\right\}N + \left.\begin{array}{r}C^7H^5O \\ Cl\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{r}H \\ Cl\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{r}\left[\begin{array}{r}C^2H^2O'' \\ Ag\end{array}\left\}O\right.\right]' \\ C^7H^5O \\ H\end{array}\right\}N.$$

Серебряная соль гликоколя. — Хлористый бензоилъ. — Хлористо-водородная кислота. — Гипуро-серебряная соль.

Вторая фаза реакціи.

$$\left.\begin{array}{r}\left[\begin{array}{r}C^2H^2O'' \\ Ag\end{array}\left\}O\right.\right]' \\ C^7H^5O \\ H\end{array}\right\}N + \left.\begin{array}{r}H \\ Cl\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{r}\left[\begin{array}{r}C^2H^2O'' \\ H\end{array}\left\}O\right.\right]' \\ C^7H^5O \\ H\end{array}\right\}N + \left.\begin{array}{r}Ag \\ Cl\end{array}\right\}$$

Гипуро-серебряная соль. — Хлористо-водородная кислота. — Гипуровая кислота. — Хлористое серебро.

Кислоты двухатомныя и одноосновныя. Добываніе.

Къ стр. 183. Седьмой способъ. Въ ряду ароматическомъ, одноосновныя и двухатомныя кислоты получаются, если пропускать струю сухаго угольнаго ангидрита черезъ слегка нагрѣтый фенолъ, въ которомъ растворенъ натрій. Въ этомъ случаѣ получается натріевая соль кислоты, которая отличается отъ употребленнаго фенола тѣмъ, что содержитъ еще CO^2.

$$C^2\left\{\begin{array}{r}OH \\ H^5\end{array}\right. + \left.\begin{array}{r}Na \\ Na\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{r}H \\ H\end{array}\right\} + C^6\left\{\begin{array}{r}ONa \\ H^4 \\ Na\end{array}\right.$$

Фенолъ. — Натрій. — Водородъ. — Натріевый фенолъ.

$$C^6\left\{\begin{array}{r}ONa \\ H^4 \\ Na\end{array}\right. + C\left\{\begin{array}{l}O \\ O\end{array}\right. = C^6\left\{\begin{array}{l}ONa \\ H^4 \\ C\left\{\begin{array}{l}O \\ ONa\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Натріевый фенолъ. — Угольный ангидридъ. — Салицилово-натріевая соль.

Восьмой способъ. Г. Франкланду, дѣйствуя цинко-спиртовыми соединеніями (цинкъ этиломъ, цинкъ-метиломъ) на щавелевый этилъ, удалось замѣстить атомъ кислорода въ радикалѣ оксалилѣ или двумя этилами, или двумя метилами, или однимъ этиломъ и однимъ метиломъ. Такимъ образомъ онъ получилъ цинко-этиловыя производныя кислотъ ряда $C^nH^{2n}O^3$. Эти соединенія, будучи подвержены дѣйствію воды, образуютъ гидратъ цинка и эөиры этихъ кислотъ, откуда послѣднія могутъ быть извлечены при помощи обмыливанія.

$$2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\O\\ \hline O\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right) + 2\left(Zn''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.\right) = \left.\begin{matrix}Zn''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2$$

двуэтиловый эөиръ щавелевой кислоты. — цинкъ-этилъ. — цинковый этилатъ.

$$\left.\begin{matrix}\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\(C^2H^5)^2\\ \hline O''\\O''\end{matrix}\right. \\[2ex] \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O''\\O''\\ \hline (C^2H^5)^2\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}Zn''$$

цинко-лейциновый этилъ.

$$\left.\begin{matrix}\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\(C^2H^5)^2\\ \hline O''\\O''\end{matrix}\right. \\[2ex] \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O''\\O''\\ \hline (C^2H^5)^2\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}Zn''$$

цинко-лейциновый этилъ.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\(C^2H^5)^2\\ \hline O\\OH\end{matrix}\right.\right)$$

вода. — гидратъ цинка. — дву-этило-щавелевый этилъ.

Цинкоспиртовыя соединенія при этихъ операціяхъ можно замѣнить смѣсью цинка съ іодистоводороднымъ эѳиромъ.

Всѣ ли, полученныя по этимъ различнымъ способамъ, кислоты тожественны, или онѣ изомерны? Этотъ вопросъ еще не вполнѣ рѣшенъ. Однако, болѣе вѣроятно, что кислоты, полученныя по способу Франкланда отличаются отъ полученныхъ по другимъ способамъ.

Что касается этихъ послѣднихъ, то кажется, что между ними были наблюдаемы случаи изомеріи. Подъ именемъ молочной кислоты извѣстны двѣ кислоты, соотвѣтствующія формулѣ $C^3H^6O^3$; одна существуетъ готовою въ мясѣ животныхъ: ее поэтому называютъ мясомолочной; другая есть продуктъ особаго броженія молочнаго сахара. Недавно Вислиценусъ показалъ, что кислота, получаемая при дѣйствіи кали на гликолевый ціангидринъ, тожественна мясомасляной, между тѣмъ какъ получаемая при помощи альдегида тожественна съ настоящею молочною кислотою.

Примѣчаніе. Эту изомерію можно представить болѣе полнымъ образомъ, принявъ, что мясомлочная кислота соотвѣтствуетъ формулѣ:

$$C\left\{\begin{array}{l}OH\\H\\H\end{array}\right.\qquad\qquad C\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right.$$
$$|\qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$C\left\{\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right.\quad \text{и обыкновенная молочная формулѣ}\quad C\left\{\begin{array}{l}OH\\H\end{array}\right.$$
$$|\qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$C\left\{\begin{array}{l}O''\\OH\end{array}\right.\qquad\qquad C\left\{\begin{array}{l}O''\\OH\end{array}\right.$$

Итакъ, не все равно, по какому способу приготовить кислоту; только донынѣ еще неизвѣстно, при какихъ способахъ получаются однѣ и тѣ же кислоты и при какихъ различныя. Этотъ предметъ требуетъ дальнѣйшаго изслѣдованія.

Къ стр. 184. **Кислоты двуатомныя и одноосновныя. Свойства.** *Примѣчаніе къ 2.* Это, впрочемъ, не абсолютно общая реакція. Я показалъ, что подъ вліяніемъ пятихлористаго фосфора, тимотиновая кислота отдѣляетъ только элементы воды и образуетъ весьма постоянный ангидридъ.

$$C^{11}H^{14}O^3 + PCl^5 = PCl^3O + 2\left(\begin{array}{c}H\\Cl\end{array}\right\}\Big) + C^{11}H^{12}O^2$$

Тимотиновая кислота.	Пятихлористый фосфоръ.	Хлорокись фосфора.	Хлористоводородная кислота.	Тимотидъ.

Еще прежде Гераръ наблюдалъ равнымъ образомъ, что если на

салициловую кислоту дѣйствовать не пятихлористымъ фосфоромъ, а хлорокисью фосфора, то образуется хлористоводородная кислота и ангидритъ салициловой кислоты:

$$3C^7H^6O^3 + PCl^3O = PH^3O^4 + 3\begin{pmatrix}H\\Cl\end{pmatrix} + 3C^7H^4O^2$$

салициловая кислота.	хлорокись фосфора.	фосфорная кислота.	хлористоводородная кислота.	салицидъ.

Наконецъ, мы видѣли, что эѳиры двуатомныхъ и одноосновныхъ кислотъ, приготовленные по способу г. Франкланда, подъ вліяніемъ треххлористаго фосфора, теряютъ H^2O и превращаются въ эѳиры кислотъ другаго ряда.

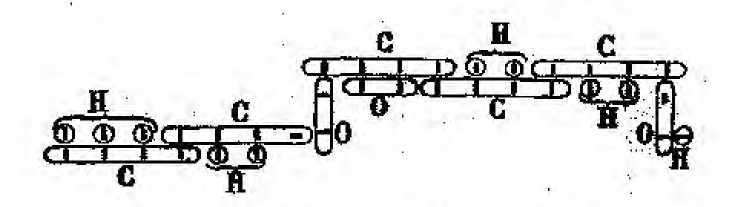
$$3C^6H^{11}(C^2H^5)O^3 + PCl^3 = PH^3O^3 + 3HCl,$$

лейциновый этилъ,	треххлористый фосфоръ.	фосфористая кислота.	хлористоводородная кислота,

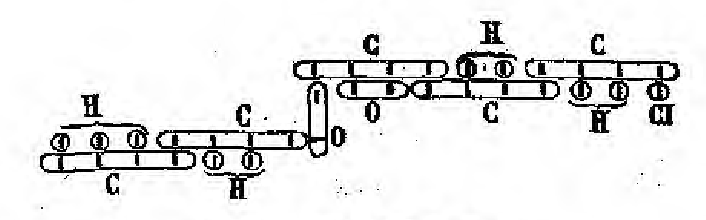
$$+ 3C^6H^9(C^2H^5)O^2$$

этило-кротоновый этилъ.

Къ стр. 185, къ 4. Въ самомъ дѣлѣ, онъ происходитъ отъ молочнаго этила замѣщеніемъ OH на Cl, и отъ пропіоноваго этила замѣщеніемъ H на Cl.



молочный этилъ.



хлоропропіоновый этилъ.

пропіоновый эѳиръ.

Къ стр. 190. Къ той же статьѣ, въ концѣ. Кислоты ароматическаго ряда, двуатомныя и одноосновныя, заключающія феноловый водородъ, не возстановляются іодистоводородной кислотою, тѣ же, которыя заключаютъ спиртовый водородъ, возстановляются подобно жирнымъ кислотамъ.

Къ стр. 197. **Кислоты этой группы. Анисовая кислота. Анисовая** кислота есть кислота метилопароксибензойная; въ самомъ дѣлѣ, въ большомъ числѣ случаевъ, группа метила отдѣляется отъ этой кислоты, которая заключаетъ только одинъ гидроксилъ OH, и которую г. Ладенбургъ получилъ синтетически, замѣщая H пароксибензойной кислоты черезъ CH^3. Что касается кислоты $C^9H^{10}O^3$, которая была получена при дѣйствіи щелочей на какой-нибудь ціанистоводородный эѳиръ, то она должна быть не только истиннымъ гомологомъ оксибензойныхъ кислотъ и кислоты муравьинобензойной, но также гомологомъ анисовой кислоты.

Къ той же стр. **Рядъ** $C^nH^{2n-16}O^3$. Бензиловая кислота $C^{14}H^{12}O^3$ соотвѣтствуетъ гликолю $C^{14}H^{14}O^2$, который, какъ справедливо замѣтилъ г. Гримо, также относится къ бензойному альдегиду, какъ пинаконъ къ ацетону. Этотъ гликоль можетъ быть гидробензоинъ.

$2C^3H^6O$	+	H^2	=	$C^6H^{14}O^2$
ацетонъ.		водородъ.		пинаконъ.
$2C^7H^6O$	+	H^2	=	$C^{14}H^{14}O^2$
бензойный альдегидъ.		водородъ.		бензиловый гликоль.

Изученіе болѣе важныхъ двуатомныхъ и одноосновныхъ кислотъ.

Къ стр. 195. **Молочная кислота.** $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\ - \\ OH\ +\end{matrix}\right.$ — Молочная кислота можетъ быть получена по весьма многимъ различнымъ способамъ. Она найдена вполнѣ образованной въ мясѣ животныхъ.

Однако кислота, которою пропитаны мышцы, не тожественна, но только изомерна съ тою, которая образуется путемъ броженія и лучше извѣстна.

Приготовленіе. 1) Молочная кислота образуется при особенномъ броженіи, свойственномъ различнымъ родамъ сахара, крахмалу и аналогическимъ веществамъ. Такимъ именно образомъ она приготовляется обыкновенно. Для этого смѣшиваютъ воду, тростниковый сахаръ, сыворотку, винную кислоту, отмученный мѣлъ и гнилой сыръ въ пропорціяхъ, указанныхъ нами по поводу масляной кислоты. Смѣсь эту оставляютъ стоять при температурѣ отъ 30° до 35° и взбалтываютъ нѣсколько разъ въ день. Черезъ (около) десять дней получается густое тѣло молочно-известковой соли. Тогда прибавляютъ 10 килограммовъ кипящей воды и 15 граммовъ ѣдкой извести, кипятятъ въ продолженіе получаса и прокускаютъ сквозь полотно.

Если жидкость выпарить почти досуха и оставить въ покоѣ на четыре, на пять дней, то изъ нея отлагается кристаллическая молочно-известковая соль. Ее выжимаютъ, разводятъ десятой частью по вѣсу воды, еще разъ выжимаютъ и повторяютъ эту операцію еще два или три раза.

Когда молочноизвестковая соль достаточно высушена, ее растворяютъ въ двойномъ, противъ ея вѣса, количествѣ кипящей воды и прибавляютъ къ раствору по 210 грамовъ сѣрной кислоты на каждый килограмъ известковой соли. Кислоту слѣдуетъ разбавить равнымъ ея вѣсу количествомъ воды. Образуется объемистый осадокъ сѣрноизвестковой соли, который отдѣляютъ, процѣживая еще теплую жидкость черезъ полотно.

Затѣмъ, къ процѣженной жидкости прибавляютъ по 289 грамовъ углецинковой соли на каждые 210 грамовъ употребленной сѣрной кислоты, кипятятъ четверть часа и процѣживаютъ еще кипящей; при охлажденіи жидкости, отлагаются кристаллы молочноцинковой соли, которую промываютъ водою, чтобы очистить отъ небольшаго количества сѣрной соли, съ которою она смѣшана. Кипяченіе молочной кислоты съ углецинковой солью не должно продолжаться болѣе четверти часа, ибо, въ противномъ случаѣ, образуется малорастворимая основная соль, въ слѣдствіе чего потеряется большое количество продукта.

Чистую молочноцинковую соль растворяютъ въ семи съ половиной, противъ ея вѣса, частяхъ воды и обрабатываютъ струей сѣрнистоводородной кислоты до тѣхъ поръ, пока не перестанетъ осаждаться, даже послѣ охлажденія жидкости, сѣрнистый цинкъ. Процѣживаютъ; процѣженную жидкость доводятъ до кипѣнія, чтобы удалить заклю-

чающійся въ ней сѣрнистый водородъ, и выпариваютъ въ водяной банѣ, *пока она не достигнетъ густоты сиропа.*

Необходимо при приготовленіи молочной кислоты, заставляя бродить сахаръ, остановить броженіе, когда масса сдѣлается густою, иначе молочная кислота превратится въ масляную.

2) Молочная кислота *образуется*, если водный растворъ аланина подвергнуть *дѣйствію струи азотистой кислоты.*

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\H\end{matrix}\right\}O\\H^2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

аланинъ. азотистая кислота. азотъ. вода.

$$+ C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

молочная кислота.

3) Молочная кислота получается также при нагрѣваніи хлоропропіоновой кислоты съ влажной окисью серебра

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4ClO\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right)$$

хлоропропіоновая кислота. окись серебра. вода. хлористое серебро.

$$+ 2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)$$

молочная кислота.

4) Г. Вюрцу удалось приготовить молочную кислоту окисленіемъ пропиленоваго гликоля.

$$C^3H^6{}'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

пропиленовый гликоль. кислородъ. вода. молочная кислота.

5) Г. *Вислиценусъ получилъ молочную кислоту*, нагрѣвая гликолевый ціангидринъ со спиртовымъ растворомъ кали. Ціангидринъ этотъ былъ приготовленъ дѣйствіемъ ціанистаго калія въ спиртовомъ растворѣ на хлоргидринъ.

$$C^2H^{4\prime\prime}\begin{cases}OH\\CN\end{cases} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N + C^2H^{4\prime\prime}\begin{cases}OH\\C\begin{cases}O^{\prime\prime}\\OK\end{cases}\end{cases}$$

этилогликолевый цiангидринъ. гидратъ калiя. вода. аммонiакъ. молочнокалiевая соль.

По этому способу получается не молочная кислота броженiя, но мясомолочная кислота.

6) Г. Липпеманъ приготовилъ синтетически хлористый лактилъ $C^3H^4O^{\prime\prime}\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$, дѣйствуя хлорокисью углерода на этиленъ.

$$C^2H^4 + CO^{\prime\prime}\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} = C^3H^4O^{\prime\prime}\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

этиленъ. хлорокись углерода. хлористый лактилъ.

Свойства. Молочная кислота есть безцвѣтная, сиропообразная жидкость, плотность которой равна 1,215 при 20°,5; она не имѣетъ запаха, весьма кислаго вкуса и весьма гидрометична. Она растворяется во всѣхъ пропорцiяхъ въ водѣ и спиртѣ, въ эѳирѣ меньше; при охлажденiи до —24° она не отвердѣваетъ.

Двѣ капли молочной кислоты немедленно заставляютъ свертываться 10 грамовъ молока. Точно также она свертываетъ бѣлковину.

Молочная кислота не производитъ мути въ водѣ, заключающей известь, баритъ и стронцiанъ; если ее кипятить съ уксусными солями, то уксусная кислота выдѣляется; она растворяетъ фосфорноизвестковую соль, находящуюся въ костяхъ.

Уксусныя соли цинка и магнiя, въ водномъ растворѣ, разлагаются молочной кислотой; осаждается молочно-цинковая, или молочно-магнiевая соль, а уксусная кислота становится свободной; обратно, молочноцинковая соль разлагается уксуснокалiевой солью, при чемъ образуется молочнокалiевая и уксусноцинковая соли.

Если къ водному раствору молочномѣдной соли прибавить гидрата калiя, то жидкость синѣетъ; гидратъ кальцiя осаждаетъ въ видѣ гидрата всю заключающуюся въ щелочномъ растворѣ мѣдь.

Если молочную кислоту нагрѣвать съ крѣпкой сѣрной кислотой, то отдѣляется чистая окись углерода и смѣсь темнѣетъ.

Если молочную кислоту нагрѣвать со смѣсью перекиси марганца, поваренной соли и сѣрной кислоты, то образуется хлоралъ и альдегидъ; когда отдѣленiе хлора не достаточно, то образуется больше альдегида.

Кипящая азотная кислота превращаетъ молочную кислоту въ щавелевую.

Если въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ нагрѣвать при 200° смѣсь изъ 10 частей сиропообразной молочной кислоты и 14 частей бензойной кислоты, то отдѣляется вода, и образуется новая кислота, бензомолочная.

$$C^3H^4O'' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + C^7H^5O,OH = C^3H^4O'' \begin{cases} OC^7H^5O \\ OH \end{cases} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O$$

молочная кислота. — бензойная кислота. — бензомолочная кислота. — вода.

Чтобъ отдѣлить эту кислоту отъ излишка бензойной кислоты, ее растворяютъ въ незначительномъ количествѣ угленатріевой соли, которая, при этихъ условіяхъ, растворяетъ только ее. Жидкость взбалтываютъ съ эѳиромъ, чтобы удалить свободную бензойную кислоту, которая могла раствориться въ водѣ, и наконецъ прибавляютъ хлористоводородной кислоты. Бензомолочная кислота отлагается въ кристаллахъ.

Бензомолочная кислота есть гомологъ бензогликолевой, которая образуется при обрабатываніи гипуровой кислоты азотистою кислотою.

Если сиропообразную молочную кислоту нагрѣть до температуры въ 140°, то сначала перегоняется весьма слабая молочная кислота; если остановить операцію, когда перегонка прекратится, то остатокъ при охлажденіи кристаллизуется. Эти кристаллы суть лактидъ, или молочный ангидридъ $C^3H^4O''O$.

$$C^3H^4O'' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O + C^3H^4OO''$$

молочная кислота. — вода. — лактидъ.

При сильномъ нагрѣваніи, лактидъ отчасти разлагается. Между продуктами его разложенія находятся альдегидъ, цитраконовая кислота, угольный ангидритъ и окись углерода.

$$C^3H^4O''O = CO + C^2H^4O$$

лактидъ. — окись углерода. — альдегидъ.

$$4(C^3H^4O'' \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} = C^5H^6O^4 + 3C^2H^4O + CO^2 + 3H^2O$$

молочная кислота. — цитраконовая кислота. — альдегидъ. — угольный ангидритъ. — вода.

Если дѣйствіе теплоты на маслянную кислоту продолжается короче, то вмѣсто лактида получается двумолочная кислота $C^6H^{10}O^5$.

$$2\left(C^3H^4O''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\right) = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}C^3H^4O''\\C^3H^4O''\end{matrix}\begin{cases}OH\\O''\\OH\end{cases}$$

молочная кислота. вода. двумолочная кислота.

Будучи двухатомной, молочная кислота есть кислота одноосновная. Она замѣняетъ только одинъ атомъ водорода на металлы. Такимъ образомъ среднія молочныя соли имѣютъ формулу $C^3H^4O''\begin{cases}OH\\OM\end{cases}$.

Соли молочной кислоты нерастворимы въ эѳирѣ, легко растворяются въ кипящей водѣ и мало растворимы въ холодной водѣ и спиртѣ. Щелочныя соли молочной кислоты представляютъ исключеніе: онѣ легко растворяются въ холодной водѣ.

Изомерія молочной кислоты, получаемой при броженіи, съ мясомолочной особенно обнаруживается въ ихъ соляхъ. Такъ, молочножелѣзная соль закиси можетъ кристаллизоваться и удерживаетъ три частицы воды, между тѣмъ какъ таковая соль мясомолочной кислоты есть тѣло некристаллизующееся.

Не желая повторять сказаннаго, мы не станемъ говорить о многочисленныхъ реакціяхъ, утвердившихъ двуатомный и одноосновный характеръ молочной кислоты. Мы подробно разсматривали этотъ вопросъ, говоря о двуатомныхъ и одноосновныхъ кислотахъ вообще. Въ самомъ дѣлѣ, мы выбрали, какъ примѣръ, молочную кислоту, какъ болѣе другихъ этихъ кислотъ изученную.

Мясомолочная кислота была, какъ мы сказали, получена при дѣйствіи хлорокиси углерода на этиленъ $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\begin{cases}H^2\\H^2\end{cases}$ и дѣйствіемъ кали на гликолевый ціангидринъ $\begin{matrix}C\\ \\C\end{matrix}\begin{cases}OH\\H^2\\H^2\\CN\end{cases}$. Настоящая молочная кислота получается, напротивъ, если дѣйствовать альдегидомъ на ціанистоводородную кислоту и воду. Изъ этихъ синтезовъ слѣдуетъ, что формула строенія мясомолочной кислоты есть $\begin{matrix}C\\|\\C\\|\\C\end{matrix}\begin{cases}OH\\H^2\\H^2\\O''\\OH\end{cases}$, и таковая настоящей

молочной $\begin{array}{c} C \\ | \\ C \\ | \\ C \end{array} \left\{ \begin{array}{l} H^3 \\ \overline{H} \\ OH \\ \overline{O''} \\ OH \end{array} \right.$ Въ самомъ дѣлѣ имѣемъ:

$$\begin{array}{c} C \\ | \\ C \end{array} \left\{ \begin{array}{l} OH \\ H^2 \\ \overline{H^2} \\ CN \end{array} \right. - N + O^2H = \begin{array}{c} C \\ | \\ C \end{array} \left\{ \begin{array}{l} OH \\ H^2 \\ \overline{H^2} \\ CO^2H \end{array} \right. = \begin{array}{c} C \\ | \\ C \\ | \\ C \end{array} \left\{ \begin{array}{l} OH \\ H^2 \\ \overline{H^2} \\ \overline{O''} \\ OH \end{array} \right.$$

гликолевый цiангидринъ. азотъ. мясомолочная кислота.

$$\begin{array}{c} C \\ \\ C \end{array} \left\{ \begin{array}{l} H^3 \\ \overline{O''} \\ H \end{array} \right. + CNH = \begin{array}{c} C \\ | \\ C \\ | \\ C \end{array} \left\{ \begin{array}{l} H^3 \\ \overline{OH} \\ H \\ \overline{N} \end{array} \right. + 2H^2O = NH^3 + \begin{array}{c} C \\ | \\ C \\ | \\ C \end{array} \left\{ \begin{array}{l} H^3 \\ \overline{OH} \\ H \\ \overline{O''} \\ OH \end{array} \right.$$

альдегидъ. цiанисто-водородная кислота. неизвѣстное промежуточное тѣло. вода. амiакъ. настоящая молочная кислота.

Кислоты двуатомныя и двуосновныя.

Къ стр. 200. Шестой способъ добыванія. Г. Кольбе и г. Гуго Миллеръ получили, каждый съ своей стороны, одну изъ этихъ кислотъ, малоновую, нагрѣвая цiаноуксусную кислоту съ ѣдкимъ кали.

$$\left. \begin{array}{r} C^2H^2(CN)O \\ H \end{array} \right\} O + 2\left(\left. \begin{array}{r} K \\ H \end{array} \right\} O \right) = \left. \begin{array}{r} H \\ H \\ H \end{array} \right\} N + \left. \begin{array}{r} C^2H^2(COOK)O \\ K \end{array} \right\} O$$

цiаноуксусная кислота. кали. аммонiакъ. малоновокалiевая соль.

Цiаноуксусная кислота, употреблявшаяся при этомъ синтезѣ, была приготовлена при дѣйствiи хлороуксусной кислоты на цiанистое серебро при нагрѣванiи и въ запаянныхъ на лампѣ трубкахъ.

$$\left. \begin{array}{r} C^2H^2ClO \\ H \end{array} \right\} + \left. \begin{array}{r} CN \\ Ag \end{array} \right\} = \left. \begin{array}{r} C^2H^2(CN)O \\ H \end{array} \right\} + \begin{array}{c} Ag \\ Cl \end{array}$$

хлороуксусная кислота. цiанистое серебро. цiаноуксусная кислота. хлористое серебро.

Кислоты двухатомныя и двуосновныя ненасыщенныя.

(заключение статьи).

Къ стр. 207. Гипотеза г. Кекуле въ сущности справедлива: изомерія занимающихъ насъ кислотъ зависитъ отъ мѣста, которое водородъ оставляетъ свободнымъ, но мы полагаемъ, что и г. Кекуле ошибается, желая опредѣлить это мѣсто. По-нашему, его формулы не суть формулы кислотъ изомерныхъ, но тожественныхъ. Такъ какъ все симметрично въ формулѣ янтарной кислоты, и каждый средній атомъ находится одинаковымъ образомъ въ сосѣдствѣ съ CO^2H, то все равно, на счетъ того или другаго отдѣлился водородъ.

Но есть другой возможный родъ изомеріи, именно тотъ, который причиняетъ изомерію окиси этилена и альдегида: водородъ можетъ быть выдѣленъ на счетъ одного атома углерода и на счетъ двухъ атомовъ углерода.

Отсюда возможность двухъ кислотъ $C^4H^4O^4$:

1)

= C OH O″
| C H²
| C :
| C O″ OH

2)

= C OH O″
| C H
| C H
| C O″ OH

и четырехъ кислотъ, соотвѣтствующихъ формулѣ $C^5H^6O^4$.

1)

$$=\left\{\begin{array}{ll} C & OH \\ & O'' \\ | & H \\ C & . \\ | & \\ C & H^2 \\ | & . \\ C & H \\ | & O'' \\ C & OH \end{array}\right.$$

2

$$=\left\{\begin{array}{ll} C & OH \\ & O'' \\ | & H \\ C & . \\ | & H \\ C & . \\ | & \\ CH^2 & \\ | & O'' \\ C & OH \end{array}\right.$$

3)

$$=\left\{\begin{array}{ll} C & OH \\ & O'' \\ | & \\ C & : \\ | & \\ C & H^2 \\ | & \\ C & H^2 \\ | & \\ C & O'' \\ & OH \end{array}\right.$$

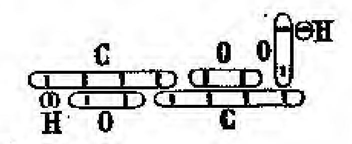
4)

$$= \left\{ \begin{array}{l} C\,\begin{array}{l} OH \\ O'' \end{array} \\ | \quad \overline{} \\ C\;H^2 \\ | \\ C\;: \\ | \\ C\;H^2 \\ |\quad O'' \\ C\;OH \end{array} \right.$$

Видоизмѣненіе, предлагаемое нами въ теоріи г. Кекуле, заставляетъ предполагать четвертый изомеръ кислотъ итаконовой, цитраконовой и мезаконовой.

Кислоты трехатомныя и одноосновныя.

Къ стр. 211. Примѣчаніе. Между этими кислотами показана глioксиловая $C^2H^4O^4$. Г. Дебюсъ показалъ, что эта кислота соотвѣтствуетъ формулѣ $C^2H^2O^3$, и что трехатомная кислота формулы $C^2H^4O^4$ невозможна, потому что для этого требовалось бы, чтобы два OH были соединены съ однимъ и тѣмъ же атомомъ углерода, на что не имѣется ни одного вполнѣ достовѣрнаго примѣра. По этой новой формулѣ, глioксиловая кислота будетъ тѣло промежуточное между кислотою и альдегидомъ (см. альдегидъ).



Кислоты трехатомныя и двуосновныя.

Къ стр. 212. **Яблочная кислота** $C^4H^3O^{2'''}\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \end{array}\right.$ *Добываніе.*

Яблочная кислота можетъ быть приготовлена синтетически при помощи смоченной водою окиси серебра и однобромоянтарной кислоты.

$$2\left(C^4H^3O^{2'''}\begin{cases}Br\\OH\\OH\end{cases}\right) + \begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O = 2\left(C^4H^3O^{2'''}\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\right)$$

ОДНОБРОМОЯНТАРНАЯ КИСЛОТА. ОКИСЬ СЕРЕБРА. ВОДА. ЯБЛОЧНАЯ КИСЛОТА.

$$+ 2\left(\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\Big\}\right)$$

БРОМЪ.

Этотъ способъ приготовленія весьма интересный съ точки зрѣнія теоріи, не имѣетъ никакой практической полезности.

2) Можно еще приготовить яблочную кислоту, дѣйствуя азотистой кислотой на аспарагинъ (діамидъ яблочной кислоты) или на аспартиновую кислоту (яблочный монамидъ).

$$\left(C^4H^3O^{2'''}\begin{Bmatrix}OH\\:\end{Bmatrix}'' \begin{matrix}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N + 2\left(\begin{matrix}NO\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = 2\left(\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\Big\}\right) + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

АСПАРАГИНЪ. АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА. АЗОТЪ. ВОДА.

$$+ C^4H^3O^{2'''}\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

ЯБЛОЧНАЯ КИСЛОТА.

Кислоты трехатомныя и трехосновныя.

Къ стр. 215. Кромѣ карбаллиловой, къ этимъ кислотамъ принадлежитъ еще аконитовая.

Аконитовую кислоту можно извлечь изъ *aconitum napellus*, гдѣ она встрѣчается готовой; но гораздо выгоднѣе приготовлять ее, разлагая нагрѣваніемъ лимонную кислоту. Для этого лимонную кислоту нагрѣваютъ въ ретортѣ, пока въ пріемникѣ не покажутся маслянистыя полосы. Тогда останавливаютъ нагрѣваніе, остатокъ, заключающійся въ ретортѣ, растворяютъ въ пятерномъ противъ его вѣса количествѣ абсолютнаго спирта и жидкость подвергаютъ дѣйствію струи сухой, газообразной хлористоводородной кислоты. Когда эта кислота болѣе не поглощается, жидкость осаждаютъ водою, и образуется маслянистый слой аконитоваго этила. Этотъ эѳиръ обмыливаютъ щелочью, щелочный растворъ осаждаютъ уксусносвинцовой солью, и аконитовосвинцовую

соль, плавающую въ водѣ, подвергаютъ дѣйствію струи сѣрнисто-водородной кислоты. Образуются: сѣрнистый свинецъ и аконитовая кислота, ихъ раздѣляютъ процѣживаніемъ и выпариваютъ растворъ аконитовой кислоты.

Аконитовая кислота въ большомъ количествѣ растворяется въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ. Если ее нагрѣвать, то она темнѣетъ при 130°, переходитъ въ жидкость при 140°, и кипитъ уже при 160°; она разлагается тогда на угольный ангидритъ и итаконовую кислоту.

$$\underset{\text{аконитовая кислота.}}{C^6H^6O^6} \;-\; \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{CO^2} \;+\; \underset{\text{итаконовая кислота.}}{C^5H^6O^4}$$

Аконитовая кислота превращается въ янтарную, если ее, въ видѣ известковой соли, подвергнуть броженію въ присутствіи сыра.

Это трехатомная и трехосновная кислота, которая образуетъ два ряда кислыхъ солей и одинъ рядъ среднихъ.

Кислоты четыреатомныя.

Къ стр. 215. Пятая недавно открытая кислота, принадлежащая къ этой группѣ, есть одноосновная кислота *эритриновая*.

Эритриновая кислота происходитъ отъ эритрита $C^4H^{10}O^4$ замѣщеніемъ H^2 черезъ O. Винная кислота, кажется, происходитъ отъ того же спирта замѣщеніемъ H^4 черезъ O^2; что касается спирта, соотвѣтствующаго лимонной кислотѣ, то онъ еще неизвѣстенъ; его эмпирическая формула была бы $C^6H^{14}O^4$, а раціональная:

$$\begin{array}{c} C \\ | \\ C \end{array}\left\{\begin{array}{l} CH^2OH \\ CH^2OH \\ CH^2OH \\ \hline H \\ H \\ CH^2OH \end{array}\right. \quad \text{или} \quad \begin{array}{c} C \\ \\ \\ C \\ \\ \\ C \end{array}\left\{\begin{array}{l} CH^2OH \\ CH^2OH \\ H \\ \hline OH \\ H \\ \hline H^2 \\ CH^2OH \end{array}\right.$$

онъ принадлежалъ бы къ гексиловону ряду.

Къ той же страницѣ. **Орѣшковая кислота** $\left.\begin{matrix} C^7H^2O^{IV} \\ H^3 \end{matrix}\right| O^4 + Aq$

Эта кислота встрѣчается готовою въ нѣкоторыхъ растеніяхъ (въ зернахъ отъ **mangos**, въ листьяхъ **busserol** и т. д. Но лучше приготов-

лять ее преобразованіемъ вещества, находящагося въ чернильныхъ орѣшкахъ и извѣстнаго подъ именемъ танина.

Самый простой способъ состоитъ въ томъ, чтобы чернильные орѣшки, истолченные въ порошокъ и смоченные водою, оставить лежать въ продолженіе мѣсяца, при температурѣ отъ 20° до 25°; масса вздувается и покрывается плѣсенью. Черезъ мѣсяцъ ее выжимаютъ и отбрасываютъ воду, содержащую много красильнаго вещества и небольшое количество орѣшковой кислоты; остатокъ затѣмъ обливается кипящей водою, и при охлажденіи осаждаются кристаллы нечистой орѣшковой кислоты. Эти кристаллы очищаютъ, снова растворяя въ 7 или 8 разъ большемъ по вѣсу количествѣ кипящей воды и обезцвѣчивая растворъ животнымъ углемъ.

Taнинъ можно также превратить въ орѣшковую кислоту, нагрѣвая съ слабыми минеральными кислотами или щелочными растворами. Но щелочи при этомъ не совсѣмъ удобны, потому что измѣняютъ орѣшковую кислоту по мѣрѣ ея образованія. Что касается разбавленныхъ кислотъ, то результаты получаются хорошіе, и операція не требуетъ много времени. По г. Стенгоузу (Stenhouse), лучшее условіе для достиженія хорошаго результата состоитъ въ томъ, чтобы танинъ, разбавленный семернымъ или восьмернымъ противъ его вѣса количествомъ слабой кислоты, оставить стоять въ тепломъ мѣстѣ въ продолженіе дня; при этомъ слѣдуетъ отъ времени до времени приливать воды въ замѣнъ испаряющейся. Жидкость, сгущенная при слабомъ нагрѣваніи, осаждаетъ тогда почти безцвѣтные кристаллы орѣшковой кислоты, вѣсъ которой почти равенъ вѣсу употребленнаго танина.

Орѣшковая кислота кристаллизуется въ видѣ длинныхъ шелковистыхъ иголъ. Кристаллы слегка кислы на вкусъ. Они не имѣютъ запаха; они растворяются въ 100 частяхъ холодной и въ трехъ кипящей воды; спиртъ и эѳиръ также растворяютъ ихъ. Эти кристаллы содержатъ частицу кристаллизаціонной воды, которую выдѣляютъ при высушиваніи при 100°; ихъ формула, стало быть, есть:

$$\left.\begin{matrix} C^7H^2O^{iv} \\ H^4 \end{matrix}\right\} O^4 + Aq.$$

Нагрѣтая отъ 210° до 215°, орѣшковая кислота разлагается на пригорѣлоорѣшковый фенолъ и угольный ангидритъ.

$$\underset{\text{орѣшковая кислота.}}{C^7H^6O^5} = \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{CO^2} + \underset{\text{пригорѣлоорѣшковый фенолъ.}}{C^6H^6O^3}$$

Растворъ орѣшковой кислоты сохраняется безъ измѣненія, когда нѣтъ доступа воздуха; на воздухѣ она поглощаетъ кислородъ и даетъ черный отстой. Это окисленіе совершается необыкновенно быстро, подъ вліяніемъ щелочей, и жидкость становится тогда красной.

Орѣшковая кислота окрашиваетъ соли окиси желѣза въ темно-синій цвѣтъ. Въ чистомъ видѣ она не осаждаетъ ни растительныхъ щелочей, ни желатины, но, будучи смѣшана съ камедью, осаждаетъ желатину.

Если орѣшковую кислоту потихоньку нагрѣвать съ крѣпкой сѣрной кислотой, то она отдѣляетъ частицу воды и превращается въ руфигалловую кислоту

$$C^7H^6O^5 = H^2O + C^7H^4O^4$$

орѣшковая кислота. — вода. — руфи-орѣшковая кислота.

Недавно орѣшковая кислота получена г. Лаутеманомъ при дѣйствіи влажной окиси серебра на двубремо-салициловую кислоту.

$$C^7H^4Br^2O^3 + Ag^2O + H^2O = 2\left(\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right) + C^7H^6O^5$$

двубромо-салициловая кислота. — окись серебра. — вода. — бромистое серебро. — орѣшковая кислота.

Прибавленіе къ орѣшковой кислотѣ.

Танинъ. Чернильные орѣшки, кофе, дубовая кора, смола, катеху и многія другія растенія, или части растеній содержатъ въ себѣ вещества, которыя осаждаютъ альбуминъ, желатину и растительные алколоиды, которые образуютъ нерастворимыя соединенія съ кожицей (epidermis) и кожей животныхъ, фибриномъ и т. п. Всѣ эти вещества получили общее названіе таниновъ, или дубильныхъ веществъ, но они различны между собою.

Только одинъ танинъ хорошо извѣстенъ, именно получаемый изъ чернильныхъ орѣшковъ; имъ-то мы и займемся.

Чтобы извлечь танинъ, чернильные орѣшки толкутъ въ порошекъ и помѣщаютъ въ длинную воронкообразную трубку съ стеклянымъ краномъ на нижнемъ концѣ и въ узкой части котораго помѣщаютъ кусокъ хлопка, оканчивающійся въ видѣ свѣтильни. Эту трубку вставляютъ въ горлышко графина, наполняютъ воднымъ эѳиромъ и затѣмъ затыкаютъ пробкой. Жидкость процѣживается сквозь чернильные

орѣшки, которые уступаютъ свою таниновую кислоту водѣ, заключающейся въ эѳирѣ, между тѣмъ какъ эѳиръ увлекаетъ жирныя и красящія вещества.

Когда весь эѳиръ перейдетъ въ графинъ, то въ послѣднемъ образуются два жидкіе слоя, одинъ эѳирный и другой водный; въ послѣднемъ заключается танинъ. Его отдѣляютъ при помощи воронки съ краномъ и выпариваютъ при 100°. Танинъ остается въ видѣ стеклянистой массы, желтой, весьма легкой; если ее истолочь, то она представляетъ видъ кристаллическихъ пластинокъ, хотя въ сущности вовсе не кристаллична.

Танинъ растворяется въ водѣ, спиртѣ и эѳирѣ; онъ даетъ темносиній, почти черный, осадокъ со всѣми солями окиси желѣза и не оказываетъ никакого вліянія на соли закиси того же металла; этимъ объясняется, почему обыкновенныя чернила, которыя получаютъ кипяченіемъ раствора соли закиси желѣза съ чернильными орѣшками, темнѣютъ, если ихъ оставить на воздухѣ.

Танинъ обладаетъ свойствами кислотъ; онъ подвергается двойному разложенію съ основаніями. Однако трудно получить его щелочныя соли, потому что въ присутствіи щелочей и воздуха танинъ окисляется и превращается въ темно-красное вещество, тожественное тому, которое получается, если орѣшковую кислоту подвергнуть той же реакціи.

Танинъ превращаетъ кожу въ негніющее вещество (дубленая кожа). Сродство танина къ кожамъ таково, что если погрузить кусокъ кожи въ водный растворъ танина, то кожа поглощаетъ весь находящійся въ растворѣ танинъ. На этомъ свойствѣ основано дубленіе кожъ.

Если танинъ растворить въ водѣ и оставить на воздухѣ въ присутствіи ферментовъ, то онъ образуетъ орѣшковую кислоту; то же преобразованіе совершается подъ вліяніемъ кипящихъ разбавленныхъ кислотъ или щелочныхъ растворовъ.

Ученые не согласны, что за реакція происходитъ въ этомъ случаѣ.

По однимъ, танинъ просто окисляется и образуетъ одновременно орѣшковую кислоту, воду и угольный ангидритъ.

$$\underset{\text{танинъ.}}{C^{27}H^{22}O^{17}} + \underset{\text{кислородъ.}}{6\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\Bigg)} = \underset{\text{угольный ангидритъ.}}{6CO^2} + \underset{\text{вода.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Bigg)}$$

$$+ \underset{\text{орѣшковая кислота.}}{3C^7H^6O^5}$$

По г. Штрекеру, напротивъ, taнинъ есть глюкозидъ, который превращается въ орѣшковую кислоту и глюкозу, поглощая элементы воды. Что касается угольнаго ангидрида, то онъ, по мнѣнію этого ученаго, образуется въ слѣдствіе броженія глюкозы; слѣдующее уравненіе даетъ объясненіе происходящаго по этой гипотезѣ.

$$\underset{\text{танинъ.}}{C^{27}H^{22}O^{17}} + \underset{\text{вода.}}{5H^{2}O} = \underset{\text{орѣшковая кислота.}}{3C^{7}H^{6}O^{5}} + \underset{\text{глюкоза.}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + Aq$$

Однако, послѣдніе опыты г. Cawalier и г. Кнопа стремятся установить, что танинъ не есть глюкозидъ, и что глюкоза, образующаяся иногда при превращеніи танина въ орѣшковую кислоту, происходитъ на счетъ нечистотъ. Танинъ не кристаллизующееся тѣло и его дѣйствительно трудно получить въ чистомъ видѣ.

Къ стр. 221. Та-же статья. **Лимонная кислота.** Къ сказанному о свойствахъ лимонной кислоты слѣдуетъ прибавить, что она кристаллизуется въ ромбоидальныхъ призмахъ, оканчивающихся четырьмя трапецоідальными гранями. Она безцвѣтна, безъ запаха и очень кислаго вкуса. Она растворяется въ $^3/_4$ своего вѣса холодной воды и въ половинномъ противъ своего вѣса количествѣ кипящей воды. Спиртъ ее также растворяетъ; кристаллы ея содержатъ частицу кристаллизаціонной воды, которую отдѣляютъ при 100°.

Лимонная кислота осаждаетъ баритъ и не осаждаетъ извести; впрочемъ, при кипяченіи раствора лимонно-известковой соли, осаждается большая часть этой соли.

Амидныя производныя одноатомныхъ кислотъ.

Къ стр. 227. Нитрилы прямо соединяются съ кислотами хлористоводородной, бромистоводородной и іодистоводородной, какъ явствуетъ изъ опытовъ г. Готье.

Важнѣйшія реакціи нитриловъ заставляютъ разсматривать эти тѣла, какъ третичные монамины, въ которыхъ на мѣсто H^3 сталъ трехатомный радикалъ. Такимъ образомъ, ацето-нитрилъ будетъ $C^2H^3{}'''N$. Эта гипотеза, дѣйствительно, весьма хорошо объясняетъ образованіе нитриловъ при помощи аммоніакальныхъ солей, дѣйствіе на нихъ веществъ, отличающихся сильнымъ сродствомъ къ водѣ, основной характеръ, который они обнаруживаютъ, а также ихъ отношеніе къ водороду въ моментъ его выдѣленія.

Если отъ аммоніакальной соли отнять 2 H^2O, то два H отнимаются отъ аммонія и два O отъ солероднаго остатка кислоты, который состоитъ изъ атома типическаго кислорода, связаннаго съ углеродомъ только одной единицею сродства, и одного атома кислорода, связаннаго съ углеродомъ обѣими единицами сродства; солеродный остатокъ, такимъ образомъ лишенный своихъ двухъ O, изъ одноатомнаго, какимъ былъ сперва, становится трехатомнымъ:

C O O — O O = C
H C H C

оксацетилъ $C^2H^3O^2$ кислородъ. винилъ C^2H^3

и насыщаетъ оставшійся отъ аммонія азотъ.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\NH^4\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^2H^{3'''}N$$

уксусный аммоній. вода. ацетонитрилъ.

Дѣйствіе веществъ, имѣющихъ сильное сродство къ водѣ, также объясняется весьма хорошо, ибо оно противоположно предъидущему. Объясняется и превращеніе нитриловъ въ первичныя монамины. Въ самомъ дѣлѣ, соединеніе H^2 съ трехатомнымъ радикаломъ превращаетъ этотъ послѣдній въ одноатомный, въ слѣдствіе чего азотъ долженъ поглотить два другіе H, чтобы быть насыщеннымъ.

$$C^2H^{3'''}N + 2(H^2) = \left.\begin{matrix}(C^2H^3+H^2)'\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

ацетонитрилъ. водородъ.

Наконецъ, соединеніе нитриловъ съ водородными кислотами весьма естественно, если только признать первыя изъ этихъ тѣлъ за сложные аммоніаки.

Къ той же стр. **Свойства вторичныхъ амидовъ.** 1) Эти амиды легко растворяются въ аммоніакѣ, они имѣютъ ясно кислотныя свойства и могутъ замѣщать два послѣдніе атома своего водорода на металлы. Такимъ образомъ полученныя соли растворяются въ аммоніакѣ образуя соединенія, которыя Герарь разсматривалъ за происходящія отъ двухъ частицъ аммоніака, но которыя, заключая только одноатом-

ные радикалы, скорѣе могутъ быть разсматриваемы за происходящія отъ одной частицы аммоніака, въ которой H замѣщенъ черезъ NH^4. По этой гипотезѣ, двѣ частицы будутъ связаны азотомъ, дѣйствующимъ въ одной изъ нихъ какъ пятиатомное тѣло.

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C^6H^4SO'' \\ H\end{array}\right\} O\right)' \\ C^7H^5O^7 \\ Ag\end{array}\right\} N + NH^3 = \left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C^6H^4SO'' \\ H\end{array}\right\} O\right) \\ (C^7H^5O)' \\ (NH^3Ag)'\end{array}\right\} N$$

Азотистое соединение сальфофенила, бензоила и серебра. — Аммоніакъ. — Азотистое соединение сальфофенила, бензоила и серебро-аммонія.

2). По Герару, пятихлористый фосфоръ дѣйствуетъ на вторичные амиды такимъ же образомъ, какъ на первичные. Только продуктъ, вмѣсто того, чтобы предотавлять соединеніе нитрила съ хлористоводородной кислотой, представляетъ соединеніе нитрила съ хлоръ-ангидридами кислотъ.

$$\left.\begin{array}{r}\left(\left.\begin{array}{r}C^6H^4SO'' \\ H\end{array}\right\} O\right)' \\ C^7H^5O \\ H\end{array}\right\} N + PCl^5 = PCl^3O + \left.\begin{array}{r}H \\ Cl\end{array}\right\}$$

Сальфофениламидъ. — Пятихлористый фосфоръ. — Хлорокись фосфора. — Хлористоводородная кислота.

$$+ C^7H^5{}''N \,.\, C^6H^4SO \,.\, HO,Cl$$

Хлористое соединение сальфофенилъ-бензамидила.

Это хлористое соединеніе, при дѣйствіи жара, разлагается на кислое хлористое соединеніи и нитрилъ.

Къ стр. 239. **Имиды.** *Примѣчаніе къ свойствамъ этихъ тѣлъ.* 3) Имиды происходятъ отъ кислыхъ амидовъ черезъ выдѣленіе воды, какъ нитрилы происходятъ черезъ выдѣленіе воды изъ среднихъ амидовъ. Нитрилы, какъ извѣстно, поглощаютъ водородъ въ моментъ его выдѣленія и образуютъ сложные аммоніаки. По аналогіи, можно бы предположить, что водородъ въ моментъ своего выдѣленія соединится также съ имидами. Но г. Оппенгеймъ и я удостовѣрились, что это явленіе не происходитъ.

Фенолы. Строеніе фенолов.

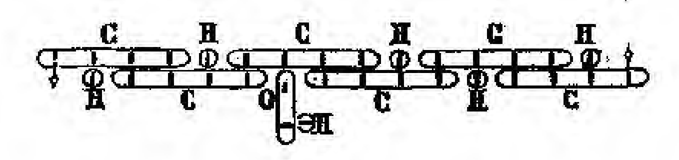
Къ стр. 247. Фенолы не суть настоящіе спирты, это ясно изъ ихъ свойства и это особенно стало очевидно съ тѣхъ поръ, когда во многихъ рядахъ стали извѣстны и фенолы и спирты, которые имъ изомерны. Такой фактъ извѣстенъ въ рядахъ бензойной и куминовой кислотъ.

Въ первомъ изъ этихъ рядовъ, въ самомъ дѣлѣ, извѣстенъ крезиловый фенолъ и бензиловый спиртъ, которые оба имѣютъ формулу C^7H^8O, и во второмъ извѣстенъ тимолъ $C^{10}H^{14}O$, изомеръ куминоваго спирта.

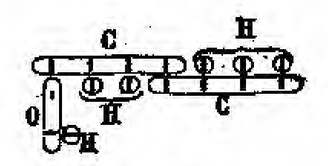
Чѣмъ-же фенолы отличаются отъ спиртовъ? Г. Кекулé предложилъ теорію, которая покуда согласуется съ фактами и объясняетъ эту изомерію.

Мы видѣли, что, по мнѣнію этого ученаго, бензинъ происходитъ вслѣдствіе соединенія шести атомовъ углерода, образующихъ замкнутую цѣпь, въ которой каждый атомъ теряетъ три атомности, и только четвертая остается свободной и можетъ соединиться съ водородомъ. Такъ какъ въ этомъ углеродистомъ водородѣ, сгруппированіе отлично отъ того, которое существуетъ въ углеродистыхъ водородахъ ряда C^nH^{2n+2}, то очевидно, что если на мѣсто H поставить OH, то долженъ получиться родъ спирта, отличный отъ обыкновенныхъ спиртовъ.

Если, предполагаю, изобразить графически этотъ спиртъ, происходящій отъ бензина (фенолъ) и этиловый спиртъ слѣдующимъ образомъ:



фенолъ.



этиловый спиртъ.

то тотчасъ же установится между этими двумя тѣлами, съ точки зрѣнія строенія, капитальная разница.

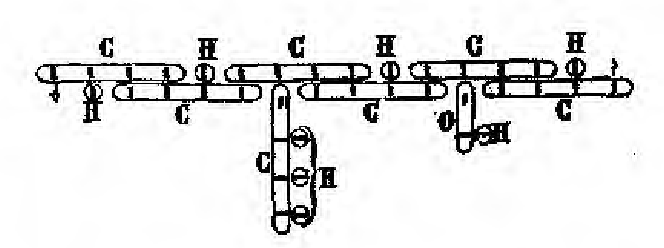
Въ этиловомъ спиртѣ (какъ во всѣхъ спиртахъ) гидроксилъ OH находится въ соединеніи съ атомомъ углерода, двѣ другія атомности котораго насыщены водородомъ. Отсюда слѣдуетъ, что этотъ водородъ можетъ быть замѣщенъ кислородомъ, и такимъ образомъ произойдетъ электроотрицательное тѣло, то есть спиртъ преобразуется въ кислоту, какъ это показываетъ слѣдующій чертежъ:

Уксусная кислота.

Въ фенолѣ, напротивъ, гидроксилъ соединенъ съ однимъ атомомъ углерода, всѣ остальные центры притяженія котораго насыщены углеродомъ; а слѣдовательно, невозможно замѣстить H^2 черезъ O въ сосѣдствѣ группы OH, то есть превратить фенолъ въ кислоту.

При такомъ объясненіи строенія фенола, ясно, что у этого тѣла не можетъ быть изомеровъ и дѣйствительно нѣтъ; но его гомологи имѣютъ изомеры, которые суть настоящіе спирты.

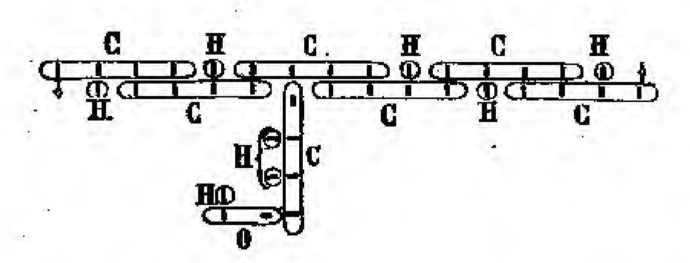
Подобно тому, какъ толуэнъ, ксиленъ и т. д. суть ничто иное, какъ бензинъ, въ которомъ одинъ или нѣсколько атомовъ водорода замѣщены спиртовыми радикалами, и гомологи фенола производятся отъ этого послѣдняго замѣщеніемъ водорода спиртовыми радикалами, напр. крезиловый фенолъ есть метилированый фенолъ.



Изъ этого графическаго изображенія видно, что крезиловый фенолъ происходитъ отъ толуэна замѣщеніемъ H на OH въ главной цѣпи, и

что этотъ гидроксилъ, находясь слѣдовательно въ тѣхъ же условіяхъ, какъ и въ обыкновенномъ фенолѣ, долженъ обладать тѣми же свойствами.

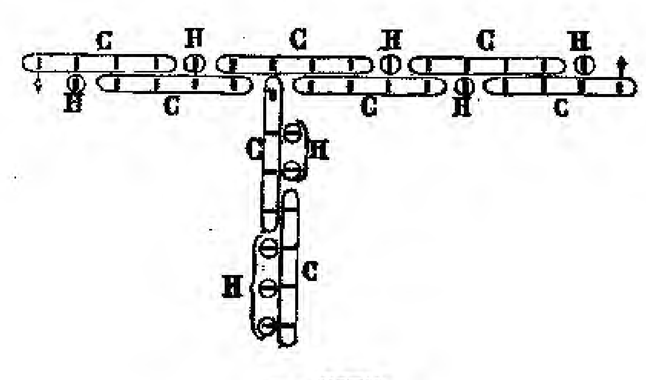
Но предположимъ, что водородъ замѣщенъ гидроксиломъ въ метилѣ, который, на нашемъ чертежѣ, образуетъ боковую цѣпь.



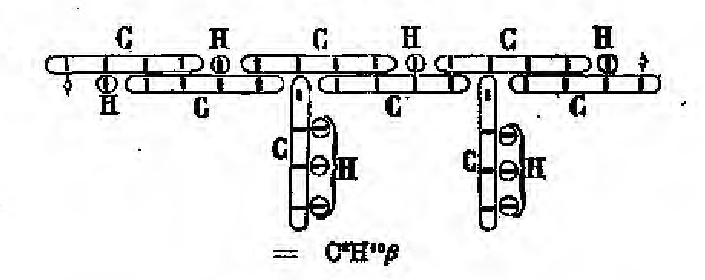
Тотъ же атомъ углерода, съ которымъ соединенъ этотъ гидроксилъ, соединенъ съ двумя H, которые, слѣдовательно, могутъ замѣститься черезъ O и образовать кислоту. Соединеніе, имѣющее такое строеніе, должно, слѣдовательно, представлять свойства аналогическія, свойствамъ настоящихъ спиртовъ, — что и имѣетъ мѣсто къ дѣйствительности.

По мѣрѣ того какъ станемъ подыматься въ ароматическомъ ряду, ясно, что для одного и того же члена этого ряда можно предположить нѣсколько изомерныхъ феноловъ и нѣсколько такихъ же спиртовъ, происходящихъ отъ нѣсколькихъ углеродистыхъ водородовъ, также изомерныхъ.

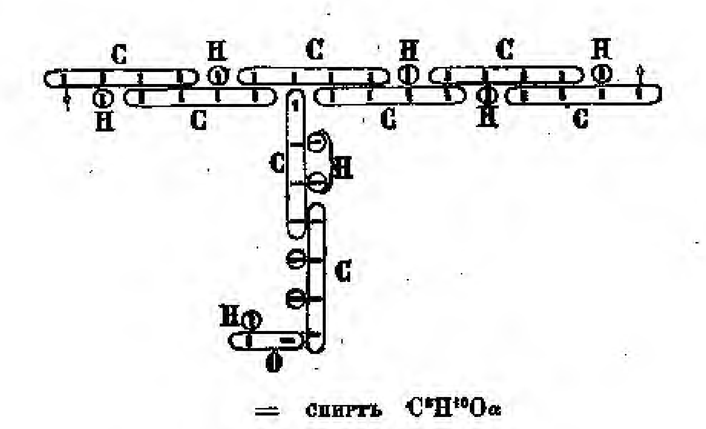
Такимъ образомъ, мы видѣли, что существуетъ два углеродистыхъ водорода, соотвѣтствующихъ формулѣ C^8H^{10}; каждый изъ этихъ углеродистыхъ водородовъ можетъ произвести спиртъ и фенолъ.



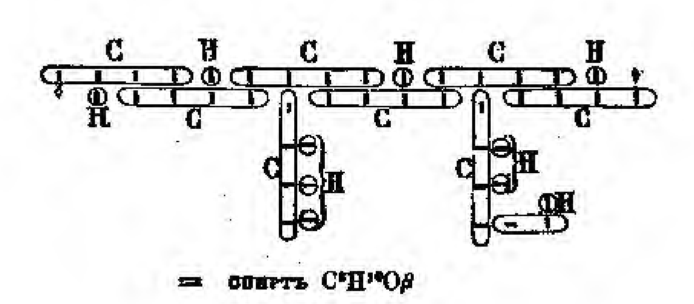
$= C^8H^{10}.$



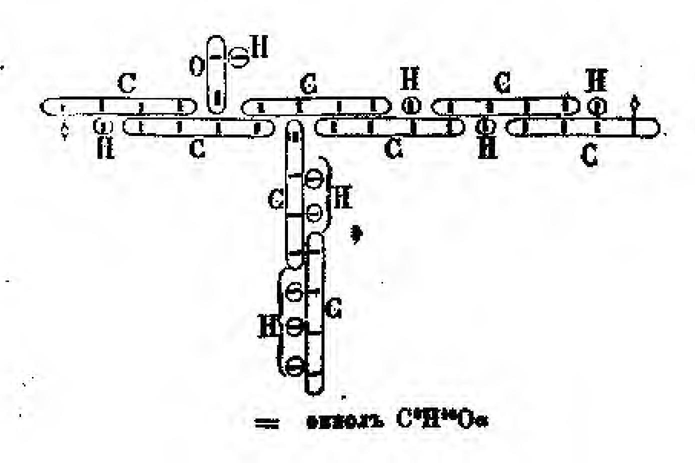
$= C^8H^{10}\beta$



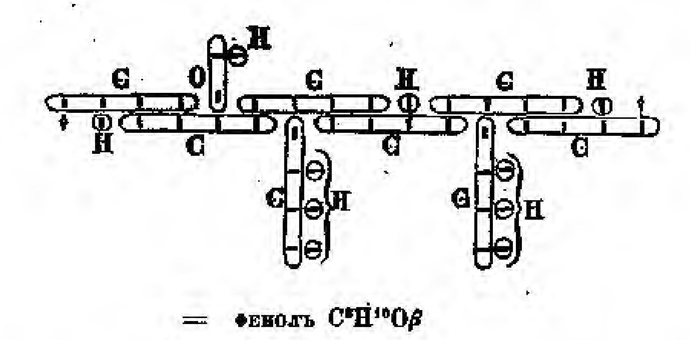
$=$ спиртъ $C^8H^{10}O\alpha$



$=$ спиртъ $C^8H^{10}O\beta$



$=$ фенолъ $C^8H^{10}O\alpha$

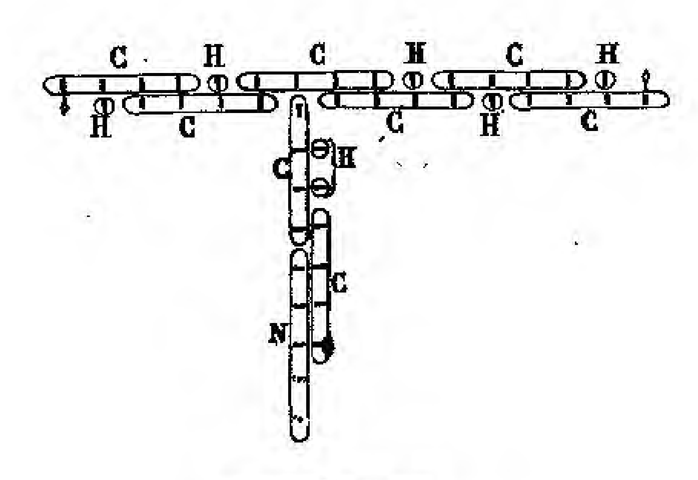


= фенолъ $C^8H^{10}O\beta$

Стало быть, каждому углеродистому водороду, гомологу бензина, соотвѣтствуетъ фенолъ и спиртъ, и эти два тѣла отличаются тѣмъ, что спиртъ происходитъ вѣ слѣдствіе замѣщенія H черезъ OH въ боковой цѣпи или въ одной изъ боковыхъ цѣпей, между тѣмъ какъ фенолъ происходитъ въ слѣдствіе замѣщенія H черезъ OH, въ главной цѣпи.

Говоря о приготовленіи одноосновныхъ кислотъ, мы видѣли, что ціанистыя соединенія спиртовыхъ ароматическихъ радикаловъ, поглощая элементы воды, образуютъ кислоты изомерныя бензойной кислотѣ и ея гомологамъ; вѣроятно, что ціанистыя соединенія радикаловъ феноловъ, принимая элементы воды, дадутъ также настоящіе гомологи бензойной кислоты.

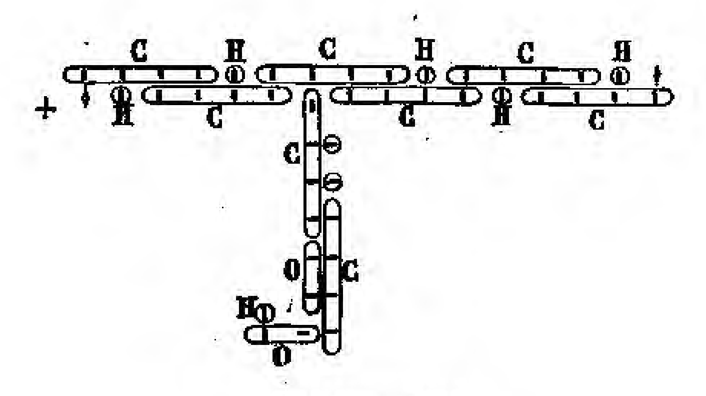
Слѣдующія графическія изображенія дѣйствительно показываютъ, что ціанистыя соединенія бензила и крезила должны производить двѣ изомерныя кислоты.



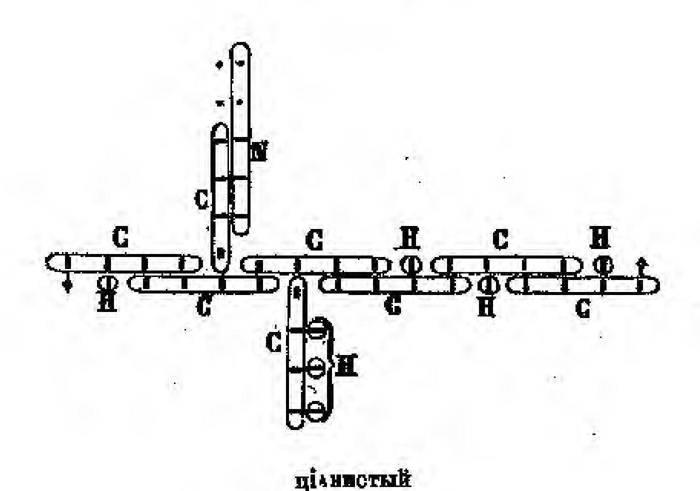
ціанистый бензилъ.

+ 2(H H / O) = H / N

ВОДА. АММІАКЪ.



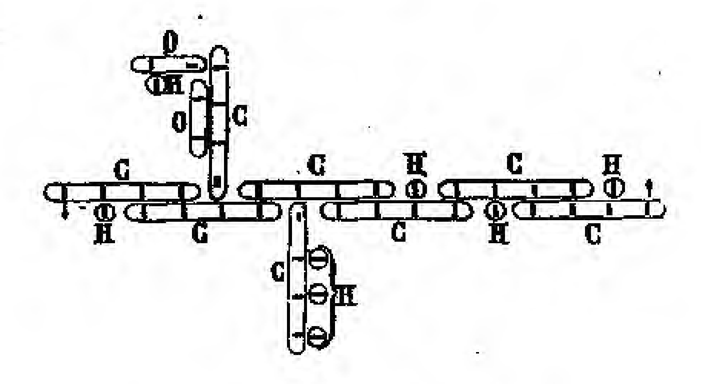
АЛЬФАТОЛУИНОВАЯ КИСЛОТА.



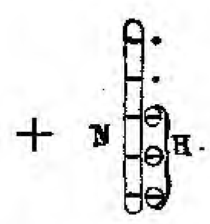
ЦІАНИСТЫЙ КРЕЗИЛЪ.

+ 2(H H / O)

ВОДА.



ТОЛУИНОВАЯ КИСЛОТА НОАДА.



АММОНІАКЪ.

Говоря объ углеродистыхъ водородахъ ароматическаго ряда, мы уже замѣтили, что теорія г. Кекуле имѣетъ то неудобство, что не объясняетъ просто соединенія бензина съ Cl^6 или Br^6.

Какъ бы то ни было, эта теорія есть единственная до сихъ поръ, которая объясняетъ многочисленныя изомеріи, замѣчаемыя въ ароматическомъ ряду, и должна въ сущности быть вѣрна; тѣмъ болѣе, что пробѣлъ, нами указанный, не есть серьезный противъ нея доводъ, потому что въ концѣ концовъ сгруппированіе бензина можетъ весьма измѣниться подъ вліяніемъ хлора или брома.

Раціональныя формулы и строеніе альдегидовъ.

Вмѣсто страницъ отъ 263 до 267. Альдегиды, кажется, имѣютъ то же строеніе, что кислоты, имъ соотвѣтствующія, съ тою разницею, что гидроксилъ этихъ послѣднихъ замѣщенъ въ альдегидахъ черезъ водородъ. Такъ если ROH есть кислота одноосновная, то RH будетъ соотвѣтствующій альдегидъ.

Объясняя такимъ образомъ строеніе альдегидовъ, можно придать имъ формулы, которыя даютъ отчетъ объ ихъ главнѣйшихъ реакціяхъ, и объясняютъ, чѣмъ они отличаются отъ своихъ многочисленныхъ изомеровъ.

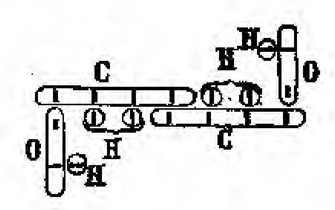
Не говоря объ изомеріи альдегидовъ съ ацетономъ, о чемъ будетъ сказано ниже, всякій альдегидъ изомеренъ: 1) съ ангидридомъ гликоля того же ряда; 2) со спиртомъ, насыщеннымъ или нѣтъ, изологомъ того, отъ котораго происходитъ альдегидъ.

Ради объясненія этихъ мыслей возьмемъ въ примѣръ уксусный альдегидъ C^2H^4O. Это тѣло изомерно съ окисью этилена и съ ацетиловымъ спиртомъ.

C^2H^4O	C^2H^4O	C^2H^4O
альдегидъ.	окись этилена.	ацетиловый спиртъ.

Какимъ образомъ объяснить разницу, существующую между этими тремя тѣлами съ точки зрѣнія ихъ строенія?

Чтобы достигнуть этого, разсмотримъ сперва ангидридъ гликоля. Это тѣло очевидно происходитъ отъ гликоля

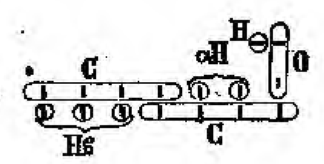


въ слѣдствіе выдѣленія H^2O. Далѣе, если принять въ соображеніе, что окись этилена не содержитъ типическаго водорода, между тѣмъ какъ гликоль заключаетъ два атома его, то мы придемъ къ заключенію, что выдѣлившаяся вода заключаетъ два атома типическаго водорода, которые содержались въ гликолѣ, соединенные съ однимъ изъ двухъ атомовъ кислорода, находившихся въ этомъ тѣлѣ, и частица, такимъ образомъ, расчлененная должна необходимо принять форму:

Ясно, что въ такой частицѣ останутся два способныя къ насыщенію сродства, одно въ α, другое въ β. Но такъ какъ всѣ неполныя частицы имѣютъ великое стремленіе быть насыщенными, то самое вѣроятное, что эти свободныя сродства взаимно удовлетворяютъ другъ друга и что, по удачному выраженію г. Кекулé, цѣпь замкнется; мы указали на это стрѣлками, поставленными въ α и въ β.

Альдегидъ, вмѣсто того, чтобы происходить отъ гликоля въ слѣдствіе выдѣленія элементовъ воды, происходитъ отъ спирта, въ слѣдствіе выдѣленія водорода или отъ уксусной кислоты выдѣленіемъ кислорода (раскисленіемъ).

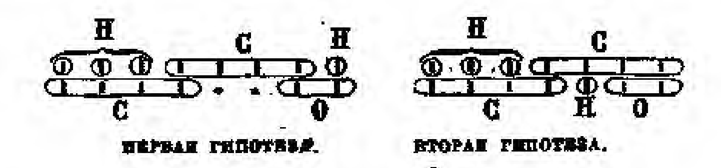
Если частица спирта есть



то какъ изъ нея образуется альдегидъ?

A priori возможны двѣ гипотезы: или безъ всякаго измѣненія въ системѣ, спиртъ выдѣляетъ H^2 въ α или въ β; или же когда, въ слѣдствіе дѣйствія отнимающихъ водородъ средствъ, два атома водорода отдѣлятся, то кислородъ, который былъ сперва соединенъ съ углеродомъ, только при помощи одной изъ своихъ атомностей, соединяется съ нимъ двумя атомностями сразу, и послѣдняя свободная атомность углерода насыщается водородомъ, который былъ типическимъ.

Графически строеніе альдегида, по этимъ двумъ гипотезамъ, можетъ быть изображено такъ:



ПЕРВАЯ ГИПОТЕЗА. ВТОРАЯ ГИПОТЕЗА.

По первой гипотезѣ, атомъ водорода связанъ при посредствѣ кислорода, и частица является ненасыщенной; по второй, частица насыщена, и всѣ атомы водорода непосредственно соединены съ углеродомъ.

Если первая гипотеза справедлива, то при дѣйствіи пятихлори-

стаго фосфора долженъ бы отдѣляться атомъ водорода отъ альдегида; если же основательна вторая, то результатъ дѣйствія этого реактива будетъ состоять въ простомъ и чистомъ замѣщеніи O через Cl^2, при чемъ не произойдетъ никакого расчлененія внутри частицы.

Опытъ показываетъ, что происходитъ именно второе, а слѣдовательно, первая гипотеза должна быть отброшена, и только вторая остается правдоподобной.

Мы придемъ къ тѣмъ же результатамъ, если разсмотримъ, какимъ образомъ альдегиды происходятъ отъ ихъ соотвѣтствующихъ кислотъ.

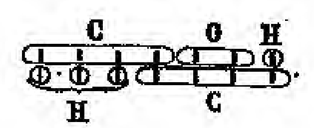
Возьмемъ уксусную кислоту:

$$= C^2H^3O \, . \, OH$$

Если это тѣло обработывать пятихлористымъ фосфоромъ, то отъ него отдѣляется гидроксилъ, и на его мѣсто становится хлоръ; такимъ образомъ получается хлористый ацетилъ.

$$= C^2H^3OCl$$

Если хлористый ацетилъ обработывать водородомъ въ моментъ его выдѣленія, то онъ замѣняетъ свой хлоръ на водородъ и образуетъ альдегидъ [1]), частица котораго должна слѣдовательно имѣть видъ:

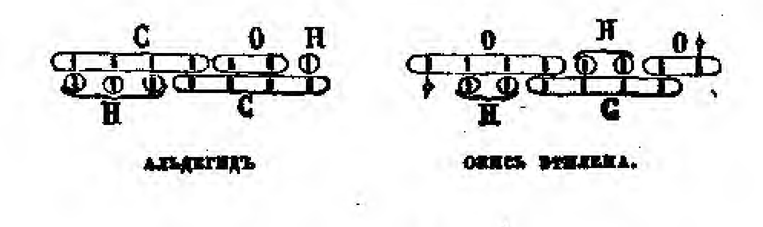


Наконецъ, руководимый соображеніями на счетъ атомныхъ объемовъ (каковыя соображенія будутъ нами развиты въ концѣ настоя-

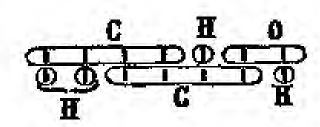
[1]) Этотъ опытъ не былъ исполненъ въ рядѣ уксусной кислоты, но онъ удался въ бензойномъ рядѣ, гдѣ г. Липпманъ превратилъ, при помощи этого способа, хлористый бензоилъ въ масло горькихъ миндалей.

щаго сочиненія) г. Коппъ принимаетъ, что кислородъ альдегида есть кислородъ замѣщенія, то есть кислородъ, связанный съ углеродомъ при помощи своихъ обоихъ центровъ притяженія. Это также подтверждаетъ нашъ взглядъ на строеніе альдегида.

На основаніи предъидущаго, формула альдегида будетъ $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\underline{H^3}\\\underline{O}\\H\end{matrix}\right.$.
Эта формула ясно отличаетъ его отъ обоихъ изомеровъ; она показываетъ, что въ альдегидѣ кислородъ соединенъ съ однимъ только атомомъ углерода, между тѣмъ какъ въ окиси этилена должно принять, что кислородъ соединенъ одновременно съ двумя атомами углерода; эта формула указываетъ еще, что альдегидъ не содержитъ гидроксила, между тѣмъ какъ ацетиловый спиртъ, въ качествѣ спирта, долженъ необходимо содержать одну частицу этого остатка. Слѣдовательно строеніе частицъ альдегида, окиси этилена и ацетиловаго спирта можно графически изобразить слѣдующимъ образомъ:



альдегидъ. окись этилена.



ацетиловый спиртъ.

Г. Либенъ первый предложилъ принятыя нами формулы для объясненія изомеріи альдегида и окиси этилена; онъ разсмотрѣлъ различныя реакціи альдегида и показалъ, что всѣ ихъ весьма легко объяснить при помощи формулы $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\underline{H^3}\\H\\O\end{matrix}\right.$; такъ какъ послѣднее очень важно, то мы сдѣлаемъ то же.

Формула $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H \\ \overline{H^3} \\ O \end{matrix}\right.$ объясняетъ: 1) дѣйствіе пятихлористаго фосфора на альдегидъ:

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \overline{H^3} \\ H \\ O \end{matrix}\right. + PCl^5 = \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \overline{H^3} \\ H \\ Cl^2 \end{matrix}\right. + PCl^3O$$

альдегидъ. — пятихлористый фосфоръ. — хлористый этилидэнъ. — хлорокись фосфора.

2) Дѣйствіе, которое оказываетъ альдегидъ на фениламинъ, при которомъ H^2 замѣщается радикаломъ этилидэномъ $C^2H^{4''}$.

$$2\left(\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \overline{H^3} \\ H \\ O \end{matrix}\right.\right) + 2\left(\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N\right) = \left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \overline{H^3} \\ H \\ : \end{matrix}\right.\right)'' \\ \left(\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \overline{H^3} \\ H \\ : \end{matrix}\right.\right)'' \\ (C^6H^5)^2 \end{matrix}\right\}N^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)$$

альдегидъ. — фениламинъ. — двуфениловый діэтилидэнъ діаминъ. — вода.

3) Прямое соединеніе альдегида съ ангидридами кислотъ и посредственное его соединеніе съ настоящими эѳирами:

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \overline{H^3} \\ H \\ O \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}O = \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ \underline{H} \\ H \\ OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{matrix}\right.$$

альдегидъ. — уксусный ангидридъ. — ацетилъ.

При этой реакціи, атомъ кислорода, насыщавшій два центра притяженія углерода, оставляетъ одинъ изъ нихъ, который соединяется съ типическимъ кислородомъ уксуснаго ангидрида, и каждый изъ двухъ атомовъ кислорода соединяется съ частицей ацетила при помощи своего оставшагося свободнымъ центра притяженія. Равнымъ образомъ легко

объясняется изомерія ацетала и двууксуснаго гликоля, такъ какъ въ этомъ послѣднемъ тѣлѣ два оксацетила связаны съ двумя различными атомами углерода, между тѣмъ какъ въ ацеталѣ они связаны съ однимъ и тѣмъ же атомомъ этого металлоида, какъ показываютъ слѣдующія формулы:

$$\begin{array}{c} C \\ \\ C \\ \end{array}\left\{\begin{array}{l} OC^2H^3O \\ H^2 \\ \hline H^2 \\ OC^2H^3O \end{array}\right. \qquad\qquad \begin{array}{c} \\ C \\ \\ \\ C \\ \\ \end{array}\left\{\begin{array}{l} H \\ H \\ H \\ \hline H \\ OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{array}\right.$$

двууксусный гликоль. ацеталь.

4) Превращеніе альдегида въ спиртъ при помощи водорода въ моментъ его выдѣленія:

$$\begin{array}{c} C \\ C \end{array}\left\{\begin{array}{l} H^3 \\ \hline H \\ O \end{array}\right. + H^2 = \begin{array}{c} C \\ C \end{array}\left\{\begin{array}{l} H^3 \\ \hline H^2 \\ OH \end{array}\right.$$

альдегидъ. водородъ. спиртъ.

Здѣсь, какъ въ предъидущихъ случаяхъ, кислородъ оставляетъ одинъ изъ центровъ притяженія углерода; въ слѣдствіе этого является свободное сродство для углерода и свободное сродство для кислорода; эти два сродства насыщаются двумя атомами водорода.

5) Дѣйствіе альдегида на двусѣрнистощелочныя соли:

$$\begin{array}{c} C \\ C \end{array}\left\{\begin{array}{l} H^3 \\ \hline O \\ H \end{array}\right. + SO''\left\{\begin{array}{l} ONa \\ OH \end{array}\right. = \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\}O + SO''\left\{\begin{array}{l} ONa \\ \left(\begin{array}{c} C \\ C \end{array}\left\{\begin{array}{l} H^3 \\ \hline O \end{array}\right.\right) \end{array}\right.$$

альдегидъ. двусѣрнисто-натріевая соль. вода. двусѣрнистый ацетилъ-натрій.

6) Превращеніе альдегида въ уксусную кислоту въ слѣдствіе прямаго окисленія.

$$2\left(\begin{array}{c} C \\ C \end{array}\left\{\begin{array}{l} H^3 \\ \hline O \\ H \end{array}\right.\right) + \left.\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\} = 2\left(\begin{array}{c} C \\ C \end{array}\left\{\begin{array}{l} H^3 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.\right)$$

альдегидъ. кислота. уксусная кислота.

Реакція состоитъ въ замѣщеніи водорода H остаткомъ воды OH.

7) Превращеніе альдегида въ уксуснокаліевую соль съ отдѣленіемъ водорода, подъ вліяніемъ плавленнаго кали:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\ \overline{O}\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\ \overline{O}\\ OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

альдегидъ. гидратъ калія. уксусно-каліевая соль. водородъ.

Эта реакція есть двойное разложеніе, въ которомъ остатокъ HO гидрата калія замѣщаетъ водородъ альдегида и обратно.

8) Дѣйствіе, оказываемое сѣрнисто-водородной кислотой на альдегидъ:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\ \overline{H}\\ O\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\ \overline{H}\\ S\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

альдегидъ. сѣрнисто-водородная кислота. сѣрнистый этилидэнъ. вода.

9) Замѣщеніе водорода альдегида щелочными металлами:

$$2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\ \overline{H}\\ O\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\ \overline{K}\\ O\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

альдегидъ. калій. альдегидовый калій. водородъ.

10) Дѣйствіе хлорокиси углерода на альдегидъ:

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\ \overline{H}\\ O\end{matrix}\right. + CO''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. = CO''O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\ \overline{Cl}\\ :\end{matrix}\right.$$

альдегидъ. хлорокись углерода. угольный ангидридъ. хлористо-водородная кислота. хлорацетенъ.

Происходящій при этомъ хлорацетенъ есть тѣло ненасыщенное, его формула та же, какую имѣлъ бы свободный этилидэнъ, еслибъ онъ существовалъ. Г. Либенъ, разсматривая этилидэмъ какъ метиленъ CH^2, водородъ котораго замѣщенъ черезъ CH^3, выводитъ изъ этого сближе-

нія новое доказательство въ пользу принятой имъ для альдегида формулы; онъ приписывалъ, въ самомъ дѣлѣ, несуществованіе свободнаго этилидэна той же неизвѣстной причинѣ, которая препятствуетъ существованію метилена. Эта причина не можетъ быть признана достойной уваженія, потому что хлорацетэнъ существуетъ и имѣетъ тоже строеніе, что этилидэнъ: по крайней мѣрѣ, во всякомъ случаѣ, въ хлорацетенѣ хлоръ не дѣйствуетъ, какъ тѣло трехэквивалентное.

Но чтобы ни было съ неубѣдительнымъ доводомъ, выведеннымъ г. Либеномъ изъ несуществованія этилидэна, изъ этого ничего нельзя сказать противъ предложенной имъ формулы альдегида, формулы, при помощи которой, какъ мы видѣли сейчасъ, прекрасно объясняется все, что до сихъ поръ извѣстно на счетъ этого тѣла.

Притомъ, формула самаго хлорацетэна $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ \overline{Cl} \\ : \end{matrix}\right.$ основана на дѣйствіи, обнаруживаемомъ этимъ тѣломъ на бензойнокаліевую соль. Извѣстно, что въ этомъ случаѣ образуется коричная кислота.

Аналогіи между кислотами коричной и акриловой, строеніе которой установлено недавно съ такою ясностью г. Франкландомъ, доказываютъ, что первая изъ этихъ кислотъ соотвѣтствуетъ формулѣ:

$$C\left\{\begin{matrix} \left(C^6\left\{\begin{matrix} H^3 \\ C^2H^{4\prime\prime} \end{matrix}\right.\right) \\ O'' \\ OH \end{matrix}\right. \quad \text{или формулѣ} \quad \begin{matrix} C \\ \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} C^6\left\{\left(\begin{matrix} CH^3 \\ H^3 \end{matrix}\right)''\right. \\ \underline{H} \\ O'' \\ OH \end{matrix}\right.$$

ЭТИЛЕНОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА. ТОЛУЭНО-УКСУСНАЯ КИСЛОТА.

При помощи первой изъ этихъ формулъ весьма хорошо объясняется синтетическое образованіе коричной кислоты подъ условіемъ принять для хлорацетэна предлагаемую нами формулу. Въ самомъ дѣлѣ, имѣемъ:

$$C\left\{\begin{matrix} \left(C^6\left\{\begin{matrix} H^3 \\ H^2 \end{matrix}\right.\right)' \\ O'' \\ OK \end{matrix}\right. + \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ \overline{Cl} \\ : \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\} + C\left\{\begin{matrix} \left[C^6\left\{\begin{matrix} H^3 \\ C \\ C \end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix} \underline{H^3} \\ H \\ : \end{matrix}\right)\right] \\ O \\ OH \end{matrix}\right.$$

БЕНЗОЙНО-КАЛІЕВАЯ СОЛЬ. ХЛОРАЦЕТЭНЪ. ХЛОРИСТЫЙ КАЛІЙ. КОРИЧНАЯ КИСЛОТА.

Кетоны.

Къ стр. 272. Добыванiе. Третiй способъ. Г. Фриделю недавно удалось приготовить ацетонъ, дѣйствуя хлорацетэномъ на метиловый натрiй.

$$C\begin{cases}H^3\\ONa\end{cases} + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\begin{cases}\dfrac{H^3}{Cl}\\ :\end{cases} = \begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\begin{cases}\dfrac{H^3}{CH^3}\\O\end{cases}$$

метиловый натрiй. хлорацетэнъ. хлористый натрiй. ацетонъ.

Къ стр. 273. Та же статья. Вѣроятно и другiе кетоны могутъ быть получены по способу г. Фриделя. Для этого надобно заставить дѣйствовать хлорацетэнъ не на метиловый натрiй, а на этиловое или амиловое соединенiе этого металла.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\begin{cases}\dfrac{H^3}{H^2}\\ONa\end{cases} - \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\begin{cases}\dfrac{H^3}{Cl}\\ :\end{cases} - \underbrace{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\begin{cases}\dfrac{H^3}{O}\\C^2H^5\end{cases} = C^4H^8O} - \begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}$$

этиловый натрiй. хлорацетэнъ. уксусно-пропiоновый кетонъ. хлористый натрiй.

Цiанистыя соединенiя.

Къ стр. 277. Первыя семь строчекъ слѣдуетъ замѣнить слѣдующими:

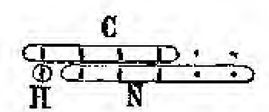
Азотъ чаще дѣйствуетъ, какъ радикалъ трехатомный, хотя онъ въ сущности пятиатоменъ; углеродъ есть радикалъ четырехатомный и три единицы сродства его атома могутъ быть удовлетворены тремя дѣйствующими единицами сродства атома азота, четвертый же остается свободнымъ; другими словами, радикалъ CN есть трехатомный, но дѣйствующiй какъ одноэквивалентный. Графически это можно изобразить такъ:

C

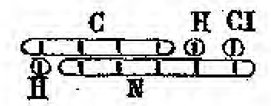
Az

Къ стр. 282. **Цiанистоводородная или синильная кислота.** Согласно съ наблюденiями г. Готье, цiанистоводородная кислота со-

единяется прямо съ кислотами іодистоводородною и хлористоводородною *), образуя кристаллизующіяся соединенія CNH. HJ, CNH. HCl. Легко объяснить эти соединенія. Такъ какъ, по принятой нами гипотезѣ, строеніе ціанистоводородной кислоты можетъ быть изображено графически:



то ея хлористоводородное соединеніе есть:



Къ стр. 286. **Ціанистые эѳиры**. Г. Готье показалъ, что ціанистые эѳиры соединяются прямо съ водородными кислотами хлора, брома, іода и сѣры, а также съ хлористымъ боромъ, образуя кристаллизующіяся соединенія: C^2H^5, CN. HCl; C^2H^5, CN. H^2S и т. д. Образованіе этихъ тѣлъ объясняется такъ же, какъ образованіе хлористоводороднаго соединенія ціанистоводородной кислоты.

Тотъ же химикъ открылъ весьма замѣчательный случай изомеріи. Ціанистый этилъ, приготовленный при дѣйствіи ціанистаго серебра на іодистый этилъ, не тожественъ съ тѣмъ, который образуется при дѣйствіи ціанистаго калія на сульфо-винный калій. Первый улетучивается при 82°, имѣетъ непріятный запахъ и при обыкновенной температурѣ мгновенно соединяется съ хлористоводородной кислотой, развивая теплоту, подобно аммоніаку. Второй кипитъ при 98°, въ чистомъ видѣ имѣетъ эѳирный запахъ, который нельзя назвать непріятнымъ, и требуетъ извѣстнаго времени, чтобъ соединиться съ водородными кислотами. Разность между этими двумя изомерами, можетъ быть, уяснится, если обыкновенный ціанистый этилъ изображать формулой $(CH)'''.N$, а ціанистый этилъ г. Готье формулой $\left.\begin{matrix}C'' \\ H\end{matrix}\right\} N$

Къ стр. 289. Послѣ статьи о ціановой кислотѣ слѣдуетъ вставить слѣдующее:

Ціанэтолинъ. Это есть тѣло изомерное ціановому этилу; оно получено г. Cloez при дѣйствіи хлористаго ціана на этиловый натрій

*) Работа г. Готье еще не обнародована: я знаю о ней лично отъ автора.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cy\end{matrix}\right\}O.$$

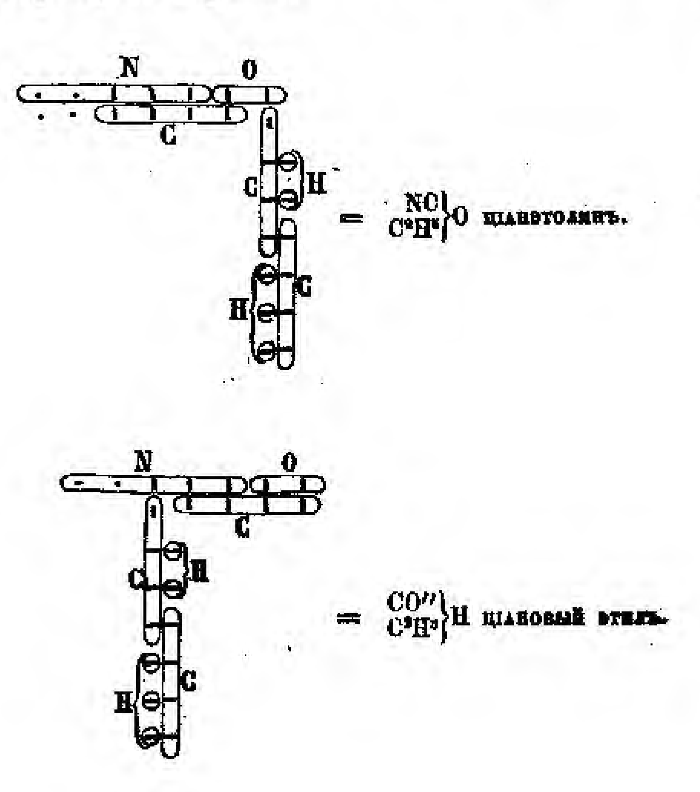
этиловый натрій. хлористый ціанъ. хлористый натрій. ціанэтолинъ.

Вмѣсто того, чтобы, подобно ціановому этилу г. Вюртца, разлагаться на этиламинъ и углекаліевую соль, ціанэтолинъ распадается, подобно эфирамъ вообще, на спиртъ и ціановую кислоту, или же на спиртъ и продукты двойнаго разложенія ціановой кислоты щелочами: аммоніакъ и угольный ангидридъ.

Водородныя кислоты не соединяются съ ціанэтолиномъ, но превращаютъ это тѣло въ хлористый или бромистый этилъ и въ ціануровую кислоту, происходящую въ слѣдствіе сгущенія ціановой кислоты.

Изъ этихъ фактовъ слѣдуетъ, что названія, данныя ціановой кислотѣ и ея эѳирамъ, должны бы быть измѣнены. Ціанэтолинъ есть настоящій эѳиръ ціановой кислоты, содержащій радикалъ CN, соединенный съ этиломъ при посредствѣ O. Эѳиры ціановой кислоты г. Вюртца суть спиртовыя производныя карбимида $\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}N$.

Строеніе ціанэтолина и ціановаго этила г. Вюртца выражается графически слѣдующимъ образомъ:



Вѣроятно, что существуютъ другія изомеріи того же порядка, и принимая во вниманіе легкость, съ какою ціанистыя соединенія преобразуются, вѣроятно такъ же, что подъ рубрикой *ціанистыхъ соединеній* числятся такія тѣла, которыя вовсе не заключаютъ радикала ціана. Это названіе должно быть исключительно придаваемо только тѣмъ тѣламъ, которыя содержатъ азотъ, три атомности котораго насыщены углеродомъ, четвертая же атомность углерода остается свободной и можетъ соединяться съ различными остатками.

Что же касается тѣлъ, въ которыхъ только двѣ атомности азота соединены съ углеродомъ, третья же атомность азота соединена съ различными радикалами, и двѣ свободныя атомности углерода связаны съ кислородомъ, или остаются незанятыми, то такія тѣла вовсе не суть ціанистыя соединенія, это —*имиды углекислоты* или тому подобныя тѣла.

Природные алкалоиды.

Къ стр. 318. **Алкалоиды летучіе.** *(Заключеніе статьи.)* Самый важный изъ этихъ алкалоидовъ есть никотинъ, или алкалоидъ табака.

Никотинъ соотвѣтствуетъ формулѣ $C^{10}H^{14}N^{2}$. Это прозрачная, безцвѣтная, маслянистая жидкость, слегка пахнущая табакомъ. Плотность его, въ капельно-жидкомъ состояніи, при 4° равна 1,033; плотность его паровъ = 5,607; вкусъ его жгучій.

Никотинъ на воздухѣ поглощаетъ мало-по-малу кислородъ, желтѣетъ и густѣетъ.

Онъ легко растворяется въ водѣ, спиртѣ, эѳирѣ и терпетинномъ маслѣ; онъ поглощаетъ влажность (гигроскопиченъ). Находясь въ насыщенной атмосферѣ, онъ можетъ поглотить до 177 процентовъ воды. Напитанный такимъ образомъ водою, онъ превращается въ твердое тѣло въ смѣси льда и поваренной соли. Высушенный надъ кали и безводный, онъ не отвердѣваетъ при — 10°.

Никотинъ кипитъ около 250°, нѣсколько измѣняясь при этомъ; чтобы получить его въ чистомъ видѣ, самое лучшее перегонять съ водою или въ пустомъ пространствѣ. Его пары столь раздражаютъ легкія, что почти невозможно дышать въ комнатѣ, гдѣ улетучилась капля этого алкалоида.

Никотинъ отклоняетъ влѣво плоскость поляризаціи свѣта. Его растворъ оказываетъ сильныя щелочныя свойства и осаждаетъ большое число металлическихъ солей.

Іодъ соединяется съ никотиномъ и образуетъ новый алкалоидъ іодо-никотинъ $C^{10}H^{14}N^{2}I^{6}$, который, подобно никотину, можетъ давать кристаллическія соли. Іодо-никотинъ разлагается при нагрѣваніи и выдѣляетъ іодъ; кали отдѣляетъ его отъ никотина.

Никотинъ, производное отъ двухъ частицъ аммоніака, соединяется съ двумя частицами одноатомныхъ кислотъ; его хлористоводородное соединеніе есть $C^{10}H^{14}N^{2},2HCl$. При обрабатываніи іодъ-ангидридами спиртовъ никотинъ разлагается и образуетъ этиловыя и метиловыя производныя сложнаго аммонія $C^{5}H^{8}N = \left.\begin{matrix} C^{5}H^{7'''} \\ H \end{matrix}\right\} N$.

$$\underset{\text{никотинъ.}}{C^{10}H^{14}N^{2}} + 2\underset{\text{іодистый этилъ.}}{\left(\left.\begin{matrix} C^{2}H^{5} \\ I \end{matrix}\right\}\right)} = 2\underset{\text{іодистый этилъ-никотинъ-аммоній.}}{\left(\left.\begin{matrix} C^{5}H^{7'''} \\ C^{2}H^{5} \end{matrix}\right\} N,I\right)}$$

Это совершенно необыкновенная для эѳировъ іодистоводородной кислоты реакція ведетъ къ заключенію, что никотинъ дважды содержитъ трехатомною группу $C^{5}H^{7}$; его формула поэтому будетъ $\left.\begin{matrix} C^{5}H^{7'''} \\ C^{5}H^{7'''} \end{matrix}\right\} N^{2}$.

Алкалоиды нелетучіе.

Къ стр. 321. **Важнѣйшіе нелетучіе алкалоиды. Морфинъ** $C^{17}H^{19}NO^{3} + 2aq$. Для полученія морфина, опій вымачиваютъ нѣсколько разъ въ теплой водѣ и послѣ каждаго раза выжимаютъ. Жидкость затѣмъ выпариваютъ при 65° или 75° при помощи струи пара, послѣ чего прибавляютъ 100 граммовъ мрамора въ порошкѣ на каждый килограммъ опіума. Когда жидкость достигнетъ густоты сиропа, къ ней прибавляютъ воды, процѣживаніемъ отдѣляютъ осадившуюся мелконовоизвестковую соль, и сгущаютъ жидкость на легкомъ огнѣ. Къ теплой и сгущенной жидкости прибавляютъ затѣмъ на каждый килограммъ опія растворъ изъ 100 гр. воды, 50 гр. хлористаго кальція и 8 гр. хлористоводородной кислоты. Смѣсь эту оставляютъ стоять въ покоѣ въ продолженіе 15 дней. По истеченіи этого времени, осадившіеся кристаллы хлористоводороднаго морфина выжимаютъ въ полотнѣ, растворяютъ въ спиртѣ и снова кристаллизуютъ, предварительно обезцвѣтивъ растворъ при помощи животнаго угля.

При помощи этого хлористоводороднаго соединенія, легко получить и самый морфинъ. Для этого достаточно растворить эту соль въ

водѣ и растворъ осадить аммоніакомъ. При чемъ, весьма важно употребить только строго необходимое количество этого реактива; иначе, потеряется часть морфина, ибо этотъ алкалоидъ растворимъ въ аммоніакѣ.

Хорошій смирнскій опій содержитъ отъ 10 до 15 процентовъ морфина.

Чтобы получить совершенно чистый морфинъ, нужно обработать его эфиромъ, въ которомъ морфинъ нерастворимъ; такимъ образомъ выдѣляется небольшое число наркотина, съ которымъ морфинъ бываетъ часто смѣшанъ.

Морфинъ кристаллизуется въ прозрачныхъ призмахъ четвертой системы; холодная вода растворяетъ одну тысячную часть морфина, кипящая вода двѣ тысячныхъ, спиртъ пятьдесятъ тысячныхъ, эфиръ едва замѣтные слѣды; нелетучія щелочи и аммоніакъ легко растворяютъ его. Его растворы весьма горьки на вкусъ и отклоняютъ влѣво плоскость поляризаціи свѣта.

При нагрѣваніи кристаллы морфина плавятся, отдѣляя 5,94 процентовъ, или частицу кристаллизаціонной воды; это вещество, при охлажденіи, превращается въ лучистую массу. При болѣе сильномъ нагрѣваніи, она обугливается, распространяетъ смолистый запахъ и даже горитъ яркимъ краснымъ пламенемъ. Въ соприкосновеніи съ крѣпкой азотной кислотою, морфинъ принимаетъ прекрасный красный цвѣтъ; его растворы возстановляютъ іодистую кислоту и осаждаютъ изъ нея іодъ. Хлористое золото принимаетъ, въ присутствіи морфина, синій оттѣнокъ. Хлорное желѣзо также окрашивается въ синій цвѣтъ, но это окрашеніе весьма скоро пропадаетъ.

Съ іодомъ морфинъ образуетъ соединеніе, которое названо іодоморфиномъ и формула котораго, кажется, есть $4C^{17}H^{9}NO^{3}I^{6}$.

Если морфинъ нагрѣть при 200^0 съ ѣдкими щелочами, то онъ отдѣляетъ метиламинъ.

Іодистыя соединенія метила и этила дѣйствуютъ при нагрѣваніи на морфинъ и превращаютъ его въ іодистыя соединенія тетра-аммоніевъ, которые, подъ дѣйствіемъ влажной окиси серебра, образуютъ соотвѣтствующіе гидраты.

$$\underset{\text{морфинъ.}}{C^{17}H^{19}NO^{3}} + \underset{\text{іодистый этилъ.}}{C^{2}H^{5}I} = \underset{\text{іодистый морфинъ-этилъ аммоній.}}{C^{17}H^{19}(C^{2}H^{5})NO^{3}.I}$$

Если морфинъ обработывать слабыми кислотами, то получаются соли легко растворимыя въ водѣ и алкоголѣ, нерастворимыя въ эѳирѣ, очень горькія на вкусъ, и вообще способныя кристаллизоваться.

Эти соли съ ѣдкими щелочами и аммоніакомъ даютъ осадокъ морфина, растворимый въ избыткѣ реактива; онѣ равнымъ образомъ осаждаются общими реактивами алкалоидовъ (дубильною кислотой, растворомъ іода и іодистаго калія въ водѣ и т. д.)

При дѣйствіи окисляющихъ средствъ, морфинъ, кажется, подвергается простому окисленію. Дѣйствительно, по г. Шютценбергеру, если морфинъ обработывать при 60° азотистосеребряной солью, то отдѣляется азотноватая окись и осаждается малорастворимое хлористоводородное соединеніе новаго основанія, котораго формула есть $C^{17}H^{19}NO^4$, то есть, которое есть морфинъ плюсъ атомъ кислорода. Г. Шютценбергеръ назвалъ его поэтому *оксиморфиномъ*.

Дѣйствуя азотистосеребряной солью на сгущенные и кипящіе растворы хлористоводороднаго соединенія морфина, тотъ же химикъ получилъ новое основаніе, отличающееся отъ предъидущаго тѣмъ, что оно заключаетъ частицей воды болѣе; формула его — $C^{17}H^{21}NO^5$.

Если смѣшать каплю солянаго раствора морфина, заключающаго одинъ процентъ этого вещества, съ 10 или 15 каплями раствора азотносеребряной соли, содержащей 1,77 процентовъ этой соли, то послѣ взбалтыванія, продолжавшагося нѣсколько минутъ, получается красивый осадокъ возстановленнаго серебра. Если азотносеребряная соль была предварительно нагрѣта въ фарфоровомъ тиглѣ, то возстановленіе металла происходитъ почти мгновенно и серебро образуетъ прилипающій къ стѣнкамъ сосуда слой.

Болѣе употребительныя соли морфина суть образуемыя кислотами хлористоводородной, сѣрной и уксусной.

Хлористоводородная соль растворяется въ 20 частяхъ холодной воды и въ твердомъ видѣ является въ видѣ шелковистыхъ кистей; формула ея есть $C^{17}H^{19}NO^3,HCl + 3aq$.

Сѣрноморфинная соль соотвѣтствуетъ формулѣ $(C^{17}H^{19}NO^3)^2H^2SO^4 + 5aq$.

Формула уксусной соли точно неизвѣстна. Это непостоянная, трудно кристаллизующаяся соль, которая, если ее оставить въ покоѣ, отдѣляетъ уксусную кислоту.

Морфинъ сильный ядъ; въ медицинѣ его употребляютъ въ 0,01 дозѣ.

Кодеинъ — $C^{18}H^{21}NO^3 + aq$. При приготовленіи морфина, кристаллы хлористоводородной соли, которые получаются при этомъ и затѣмъ разлагаются аммоніакомъ, содержатъ небольшія количества кодеина. Этотъ алкалоидъ остается въ растворѣ, когда морфинъ осаждается аммоніакомъ. Отдѣливъ осадокъ, жидкость выпариваютъ въ водной банѣ, для того, чтобы удалить малѣйшіе слѣды излишне-упо-

требленнаго аммоніака и чтобы остальной морфинъ осѣлъ. Этотъ новый осадокъ отдѣляютъ процѣживаніемъ, и прошедшую сквозь цѣдилку жидкость сгущаютъ и осаждаютъ ѣдкимъ кали. Осадокъ кодеина промывается, высушивается, растворяется въ эѳирѣ, откуда осаждается въ кристаллическомъ видѣ. Но если требуется получить весьма чистый кодеинъ, то прежде чѣмъ его оставлять кристаллизоваться, надобно еще разъ растворить въ хлористоводородной кислотѣ, обезцвѣтить растворъ животнымъ углемъ и снова осадить.

Кодеинъ является въ большихъ октаэдрическихъ кристаллахъ четвертой системы, содержащихъ частицу кристаллизаціонной воды. Онъ плавится при 150°, а при высшей температурѣ разлагается.

Кодеинъ лучше морфина растворяется въ водѣ: 100 частей воды растворяютъ его 1,26 части при 15°, и 4 части при 100°; онъ легко растворяется въ спиртѣ и эѳирѣ и этимъ послѣднимъ свойствомъ отличается отъ морфина.

Кодеинъ вращаетъ влѣво плоскость поляризаціи свѣта. Его растворы возвращаютъ синій цвѣтъ лакмусу, окрашенному кислотами.

Онъ не окрашивается въ красный цвѣтъ азотной кислотою и подъ вліяніемъ кислыхъ солей желѣза не принимаетъ синяго окрашенія. Въ медицинѣ онъ употребляется въ тѣхъ же случаяхъ, какъ морфинъ, въ видѣ успокаивающаго нервы средства; его дѣйствіе, кажется, не столь сильно.

Почти всѣ соли кодеина могутъ кристаллизоваться, но мало до сихъ поръ изучены.

Іодъ образуетъ съ кодеиномъ соединеніе, іодо-кодеинъ, формула котораго $C^{18}H^{21}NO^{3}I^{6}$, и которое разлагается уже при 100°.

Спиртовый растворъ кодеина поглощаетъ ціанъ и сперва желтѣетъ, а затѣмъ бурѣетъ. Жидкость мало-по-малу осаждаетъ кристаллы ціанкодеина — $C^{18}H^{21}NO^{3}.Cy^{2}$

Наркотинъ—$C^{23}H^{25}NO^{7}$. Наркотинъ остается въ выжимкахъ опія, послѣ того какъ его нѣсколько разъ вымачивали водою и выжимали подъ прессомъ. Для извлеченія наркотина, выжимки эти обработываютъ слабой хлористоводородной кислотой, которая его растворяетъ, и снова выжимаютъ. Хлористоводородный растворъ осаждаютъ угленатріевой солью, и высушенный осадокъ вымачиваютъ кипящимъ спиртомъ въ 80 градусовъ. Спиртовая жидкость, достодолжно выпаренная, отлагаетъ кристаллы наркотина, которые очищаютъ новой кристаллизаціей и въ случаѣ нужды также и животнымъ углемъ.

Наркотинъ кристаллизуется въ прямыхъ призмахъ съ ромбическимъ основаніемъ или въ иглахъ, сгруппированныхъ въ пучки, сплющенныхъ, безцвѣтныхъ, прозрачныхъ и блестящихъ. Онъ нерастворимъ

римъ въ холодной водѣ, кипящая вода растворяетъ его не болѣе $^1/_{7000}$; въ эѳирѣ и спиртѣ растворяется мало. Его растворы горьки на вкусъ и не возстановляютъ синій цвѣтъ, окрашенному въ красный, лакмусу.

Наркотинъ сильно вращаетъ влѣво плоскость поляризаціи; кислоты значительно видоизмѣняютъ эту вращательную силу, и наркотинъ начинаетъ вращать вправо.

Наркотинъ не растворяется ни въ аммоніакѣ, ни въ кали; соли окиси желѣза не синѣютъ подъ вліяніемъ этого алкалоида.

При 170° наркотинъ плавится въ жидкость, которая кристаллизуется при медленномъ охлажденіи, а при быстромъ превращается въ аморфную массу. Немного выше точки своего плавленія, наркотинъ окрашивается; при 220° онъ вспучиваетъ, отдѣляетъ аммоніакъ, и остается гумопиковая кислота; нагрѣтый при 220° въ закрытой трубкѣ съ водою, онъ растворяется, образуя изкрасна желтую жидкость, весьма горькую на вкусъ.

Если наркотинъ перегонять съ гидратомъ калія, то образуется летучій алкалоидъ, который, по г. Вертгейму, есть тритиламинъ (прокиламинъ), или можетъ быть его изомеръ триметиламинъ.

Подъ вліяніемъ окисляющихъ средствъ, наркотинъ образуетъ масу продуктовъ, изученіе которыхъ выходитъ изъ объема настоящаго сочиненія.

Наркотинъ дѣйствуетъ не такъ сильно на животную экономію, какъ морфинъ; онъ, однако, ядовитъ настолько, что полутора грана достаточно, чтобъ убить собаку.

Наркотинъ имѣетъ весьма не сильныя основныя свойства и, соединяясь съ кислотами, образуетъ весьма непрочныя соли. Эти соли разлагаются, если выпаривать ихъ растворы, а иногда даже если ихъ разбавлять водою. Основная уксусносвинцовая соль выдѣляетъ изъ нихъ наркотинъ, — реакція, отличающая этотъ алкалоидъ отъ большей части другихъ.

Стрихнинъ $C^{21}H^{22}N^2O^4$. Этотъ алкалоидъ извлекается изъ бобовъ св. Игнатія и чилибухи (nux vomica), гдѣ онъ находится вмѣстѣ съ бруциномъ. Въ чилибухѣ стрихнина содержится меньше, чѣмъ въ бобахъ св. Игнатія, но зато она дешевле, а потому исключительно употребляется для приготовленія этого алкалоида.

Чилибуха, растолченная въ порошокъ, вымачивается въ сѣрной кислотѣ (очень слабой и кипящей) и затѣмъ кладется подъ прессъ. Кислая жидкость насыщается избыткомъ гидрата кальція. Образуется осадокъ сѣрноизвестковой соли, стрихнина и бруцина. Этотъ осадокъ собирается на цѣдилкѣ, сжимается, высушивается и обработывается кипящимъ спиртомъ, который растворяетъ и стрихнинъ, и бруцинъ. Растворъ процѣживаютъ еще теплымъ. Охлаждаясь, спиртъ выдѣляетъ

большую часть стрихнина въ кристаллическомъ видѣ, между тѣмъ какъ бруцинъ остается въ растворѣ и можетъ быть полученъ выпариванiемъ жидкости. Оба алкалоида затѣмъ очищаютъ повторительной кристаллизацiей изъ спирта.

Стрихнинъ кристаллизуется въ октаэдрахъ съ прямоугольнымъ основанiемъ, или въ четырехстороннихъ призмахъ, оканчивающихся четырехгранными пирамидами. Онъ безцвѣтенъ, не имѣетъ запаха, весьма горекъ на вкусъ и оставляетъ послѣ себя непрiятный вкусъ во рту.

Для растворенiя одной части стрихнина требуется 6667 частей воды при температурѣ въ 10°, и 2500 частей кипящей воды; обыкновенный спиртъ хорошо растворяетъ стрихнинъ, метиловый спиртъ почти не растворяетъ, эѳиръ не растворяетъ вовсе; вытяжныя масла легко его растворяютъ.

Въ спиртовомъ растворѣ стрихнинъ сильно вращаетъ плоскость поляризацiи влѣво; кислоты видоизмѣняютъ эту вращательную силу. Если стрихнинъ перегонять съ ѣдкимъ кали, то онъ образуетъ летучiй алкалоидъ, соотвѣтствующiй формулѣ C^9H^7N и извѣстный подъ именемъ хинолеина. Если стрихнинъ смѣшать съ перекисью свинца и двухромистокалiевой солью и затѣмъ облить сѣрной кислотою, то онъ принимаетъ синiй цвѣтъ, который быстро переходитъ черезъ фiолетовый и красный въ чисто желтый.

Крѣпкая азотная кислота не окрашиваетъ стрихнина въ красный цвѣтъ; она заставляетъ его принять желтый цвѣтъ.

Стрихнинъ одинъ изъ самыхъ сильно дѣйствующихъ ядовъ; пяти центиграммовъ этого тѣла достаточно, чтобы человѣкъ умеръ черезъ четверть часа послѣ страшныхъ припадковъ столбняка. Онъ, кажется, дѣйствуетъ на чувствительные корни спинныхъ нервовъ. По г. Велла, лучшее противоядiе стрихнина есть впрыскиванiе въ кровь кураре; подъ влiянiемъ этого средства быстро прекращаются симптомы отравленiя. Это дѣйствiе происходитъ не въ слѣдствiе химическаго соединенiя, которое образовалось бы между имъ и стрихниномъ, а въ слѣдствiе его дѣйствiя на животную экономiю, которое обратно дѣйствiю стрихнина; въ самомъ дѣлѣ, изъ прекрасныхъ опытовъ г. Клода Бернара явствуетъ, что кураре дѣйствуетъ на двигательные корни спинныхъ нервовъ, парализуя ихъ.

Стрихнинъ, подъ влiянiемъ хлора, образуетъ продукты замѣщенiя, которые сохраняютъ вполнѣ ядовитыя свойства алкалоида. Iодъ превращаетъ его въ iодострихнинъ $4C^{21}H^{22}N^2O^2,I^6$.

Подъ влiянiемъ iодистаго метила, стрихнинъ образуетъ новый алкалоидъ, который происходитъ отъ него въ слѣдствiе замѣщенiя одного атома водорода метиломъ. Это тѣло не ядовито.

Соли стрихнина весьма горьки на вкусъ; угленатріевая соль и ѣдкія щелочи образуютъ въ нихъ осадки, нерастворимые въ избыткѣ реактива. Амміакъ обусловливаетъ въ нихъ образованіе осадка, растворяющагося въ избыткѣ реактива; черезъ нѣкоторое время растворившійся осадокъ осаждается снова и затѣмъ уже не растворяется, не взирая ни на какое количество аммоніака.

Стрихнинъ употребляется какъ противопараличное средство. Сѣрная соль этого основанія безъ успѣха была употребляема противъ холеры.

Бруцинъ—$C^{23}H^{26}N^2O^4 + 4aq$. Мы уже видѣли, какъ этотъ алкалоидъ извлекается изъ содержащихъ его растеній; теперь опишемъ его свойства.

Бруцинъ кристаллизуется въ видѣ прямыхъ призмъ съ ромбическимъ основаніемъ. Онъ мало растворимъ въ водѣ, но все-таки немного больше стрихнина; въ спиртѣ растворяется легко и совершенно не растворимъ въ эѳирѣ. Его растворы вращаютъ влѣво плоскость поляризаціи, но кислоты ослабляютъ эту вращательную силу.

Кристаллы бруцина содержатъ 4 частицы кристаллизаціонной воды, которую теряютъ, вывѣтриваясь на воздухѣ.

Крѣпкая сѣрная кислота окрашиваетъ бруцинъ въ розовый цвѣтъ, затѣмъ въ желтый и, наконецъ, въ изжелто-зеленый. Крѣпкая азотная кислота придаетъ ему красивый красный цвѣтъ. По Герару, при этомъ отдѣляется азотистый метилъ.

Если этотъ алкалоидъ перегонять съ сѣрной кислотою и перекисью марганца, то между прочими продуктами образуются муравьиная кислота и воспламеняющаяся жидкость, которая, кажется, есть метиловый спиртъ.

Іодъ образуетъ съ бруциномъ два соединенія: формула одного- $2C^{23}H^{26}N^2O^4,I^6$ и другаго — $4C^{23}H^{26}N^2O^4,I^6$.

Хлоръ и бромъ образуютъ съ бруциномъ продукты замѣщенія.

Соли бруцина горьки на вкусъ и большей частью способны кристаллизоваться; азотная кислота придаетъ имъ, какъ бруцину, красный цвѣтъ.

Онѣ разлагаются минеральными щелочами, которыя осаждаютъ бруцинъ изъ растворовъ. Аммоніакъ также осаждаетъ бруцинъ. Бруцинъ растворяется въ избыткѣ этого реактива, но черезъ нѣкоторое время осаждается снова и затѣмъ уже совершенно не растворяется въ аммоніакѣ.

Стрихнинъ и морфинъ вытѣсняютъ бруцинъ изъ солей.

Если эти соли растворить въ водѣ и прибавить легкій избытокъ

винной кислоты, то онѣ не мутятся отъ прибавленія двухуглещелочныхъ солей.

Хининъ — $C^{20}H^{24}N^2O^2 + naq$. Хининъ находится въ различныхъ родахъ хины, гдѣ онъ смѣшанъ съ цинхониномъ. Самое большое количество его заключается въ хинѣ *calisaya*, но такъ какъ она очень дорога, то употребляется только въ аптекахъ; для приготовленія хинина можетъ служить низшій сортъ хины, привозимый изъ Австраліи.

Для извлеченія хинина, хину толкутъ въ порошокъ, затѣмъ нѣсколько разъ кипятятъ съ хлористоводородной или сѣрной кислотою, выжимая подъ прессомъ послѣ каждаго кипяченія. Когда изъ хины извлеченъ такимъ образомъ весь хининъ, жидкость сливаютъ въ одно мѣсто и осаждаютъ угленатріевой солью; хининъ, цинхонинъ и нѣкоторыя нечистоты отдѣляются отъ жидкости; этотъ осадокъ собираютъ на полотнѣ, выжимаютъ, высушиваютъ и вымачиваютъ въ спиртѣ отъ 85 до 90 процентномъ.

Затѣмъ, спиртъ обработывается достаточнымъ для насыщенія щелочей количествомъ слабой сѣрной кислоты; послѣ чего спиртъ отдѣляютъ при помощи перегонки; при охлажденіи остатокъ превращается въ кристаллизованную массу, состоящую изъ сѣрнохининовой соли, между тѣмъ какъ сѣрно-цинхониновая соль, какъ болѣе растворимая, остается въ маточномъ растворѣ. Отъ маточнаго раствора кристаллы отдѣляются выжиманіемъ и очищаются повторенной нѣсколько разъ кристаллизаціей; кромѣ того растворы обработываются животнымъ углемъ.

Такъ какъ маточный растворъ содержитъ хининъ, то его осаждаютъ угленатріевой солью, осадокъ снова растворяютъ въ сѣрной кислотѣ и сѣрно-хининовую соль отдѣляютъ при помощи новыхъ кристаллизацій.

Нѣсколько лѣтъ тому назадъ способъ этотъ немного видоизмѣненъ. Вмѣсто того, чтобы извлекать хининъ изъ хины при помощи кислоты, осаждать углещелочную солью и снова растворять осадокъ спиртомъ, прямо приготовляютъ спиртовый растворъ. Для этого хину въ порошкѣ смѣшиваютъ съ известью и затѣмъ вымачиваютъ въ спиртѣ. Известь соединяется съ хинной кислотой и таниномъ, заключающимися въ хинной коркѣ, съ которыми соединены алкалоиды; послѣдніе становясь свободными, растворяются въ спиртѣ.

Изъ этого спиртоваго раствора сѣрно-хинная соль извлекается такъ же, какъ при предъидущемъ способѣ.

Можно получить чистый хининъ, осаждая его сѣрную соль минеральной щелочью.

Такимъ образомъ приготовленный хининъ имѣетъ видъ бѣлой аморфной массы. Онъ безъ запаха, очень горекъ на вкусъ, растворяется въ около 350 частяхъ холодной воды и 400 кипящей, въ 2 частяхъ холоднаго спирта, 60 частяхъ эѳира и 6 частяхъ хлороформа. Жирныя или вытяжныя масла также растворяютъ его. Его спиртовый растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво; эта вращательная сила уменьшается по мѣрѣ увеличенія температуры и возрастаетъ подъ вліяніемъ кислотъ.

Хининъ сильный алкалоидъ, онъ возвращаетъ синій цвѣтъ окрашенному кислотами лакмусу, съ большинствомъ кислотъ образуетъ опредѣленныя соли и растворяется даже въ водѣ, если черезъ нее пропустить струю угольнаго ангидрида, образуя растворимую углехинную соль.

Если разбавленный растворъ сѣрнохинной соли осадить избыткомъ аммоніака и оставить смѣсь нѣкоторое время въ покоѣ, то образуются тонкія иглы, содержащія три частицы кристаллизаціонной воды; этотъ гидратъ, равно какъ чистый хининъ, не осаждается въ кристаллахъ изъ спиртоваго раствора.

Оставляя долгое время на воздухѣ только что осажденный изъ раствора хининъ, получаютъ второй гидратъ, въ которомъ заключается только частица воды; если его поддерживать влажнымъ, этотъ второй гидратъ можно кристаллизовать изъ спирта.

Разведенныя кислоты легко растворяютъ хининъ. Эти растворы обнаруживаютъ въ высокой степени явленіе дихроизма, то есть показываютъ синее окрашеніе, если на нихъ смотрѣть на свѣтъ.

Кислоты: крѣпкая сѣрная и азотная растворяютъ хининъ при обыкновенной температурѣ, безъ окрашенія; при нагрѣваніи, растворъ въ сѣрной кислотѣ краснѣетъ и затѣмъ чернѣеетъ.

Если къ раствору соли хинина прибавить хлорной воды и нѣсколько капель аммоніаку, то растворъ зеленѣетъ. При прибавленіи новаго количества хлорной воды, цвѣтъ переходитъ въ фіолетовый, затѣмъ въ темнокрасный, если только при этомъ аммоніакъ былъ употребленъ не въ избыткѣ.

Если въ растворъ сѣрнохининной соли прилить сгущенной хлорной воды, въ которой нѣтъ хлористоводородной кислоты, и затѣмъ прибавить ціанистожелѣзистаго калія въ порошкѣ, то жидкость окрашивается въ темнокрасный цвѣтъ; тотъ же цвѣтъ появляется, если ціанистожелѣзистый калій замѣнить известковой или баритовой водою и даже фосфорно и борно-натріевой солью.

Если хининъ растворить съ іодомъ, то образуется коричневое вещество, можетъ быть, тоже самое, которое осаждается при обрабо-

тываніи хинной соли растворомъ іода и іодистаго калія въ водѣ. Этому веществу приписываютъ формулу $2C^{20}H^{24}N^{2}O^{2},I^{2}$.

Если къ крѣпкому и теплому раствору средней сѣрно-хининной соли въ уксусной кислотѣ прибавить спиртоваго раствора іода, то получается сѣрная соль іодохинина $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}I^{2}H^{2}SO^{4}$; соль эта отлагается черезъ нѣсколько часовъ въ видѣ широкихъ хорошо кристаллизованныхъ пластинокъ. Эта соль имѣетъ одинаковые съ турмалиномъ оптическія средства и можетъ замѣнять его при постройкѣ поляризаціонныхъ приборовъ.

Если хининъ перегонять съ гидратомъ калія, то образуется хинолеинъ, или, вѣрнѣе смѣсь хинолеина, лепидина, пиридина, пиколина, лутидина и коллидина.

Іодистыя соединенія метила и этила соединяются съ хининомъ, образуя іодистыя соединенія такихъ основаній, которыя, будучи получены въ свободномъ состояніи, представляютъ собой производныя отъ типа гидрата аммонія.

$$\underset{\text{хининъ.}}{C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}} + \underset{\text{іодистый этилъ.}}{C^{2}H^{5}I} = \underset{\text{іодистый этилъ-хининъ-аммоній.}}{C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}C^{2}H^{5}.I.}$$

Эти іодистыя соединенія при дѣйствіи влажной окиси серебра переходятъ въ соотвѣтствующіе гидраты, имѣющіе весьма ясныя основныя свойства.

Хининъ и его соли суть сильныя противолихорадочныя средства.

Будучи производнымъ отъ двухъ частицъ аммоніака, хининъ есть тѣло двуатомное и двукислотное: онъ можетъ соединяться съ одной частицей одноатомной кислоты для образованія основной соли, или съ двумя частицами той же кислоты и образовать среднюю соль:

$C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}, HCl + 3aq$. . . основная хлористоводородная С.
$C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}, 2HCl$. . . . . . средняя —

Впрочемъ, хининъ охотнѣе образуетъ соединенія одиокислотныя; дѣйствительно основныя соли гораздо постояннѣе, заключающихъ двѣ частицы кислоты.

Хининъ образуетъ двѣ соли съ сѣрной кислотою: 1) основную; это встрѣчающаяся въ торговлѣ сѣрнохининная соль; она заключаетъ двѣ частицы хинина на одну сѣрной кислоты и имѣетъ формулу $(C^{20}H^{24}N^{2}O^{2})^{2}, H^{2}SO^{4} + 7aq$; 2) среднюю соль, которая получается, если къ предъидущей прибавить такое же количество сѣрной кислоты, какое въ ней уже заключается. Формула средней соли: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$,

$H^2SO^4 + 7aq$. Она болѣе растворима, чѣмъ основная; при фармацевтическихъ приготовленіяхъ не дурно ко всѣмъ препаратамъ, въ которые входитъ основная соль, прибавлять немного сѣрной кислоты, ради большей растворимости.

Нѣкоторые авторы называютъ средними тѣ соли, которыя мы признаемъ основными, и кислыми тѣ, которыя мы называемъ средними. Но такъ какъ хининъ есть діаминъ, то принятая нами номенклатура правильнѣе.

Сѣрнохининная соль есть драгоцѣнное лекарство, но въ тоже время дорого стоющее, а потому часто подмѣшивается. Для подмѣси употребляютъ: кристаллизованную сѣрноизвестковую соль, борную кислоту, манитъ, сахаръ, крахмалъ, салицинъ, стеариновую кислоту и сѣрнокислыя соли цинхонина и хинидина. Вотъ какъ можно открыть всѣ эти различныя подмѣси:

1) Если потихоньку нагрѣвать сѣрнохининную соль со спиртомъ при 21° (2 гр. соли на 120 гр. спирта), то она вполнѣ растворяется если-жъ къ ней примѣшаны крахмалъ, магнезія, минеральныя соли и нѣкоторыя другія постороннія вещества, то остается нерастворимый остатокъ.

2) Тѣ минеральныя соли, которыя растворяются въ спиртѣ, можно открыть, превращая въ пепелъ заподозрѣнную въ подмѣси соль. Чистая сѣрнохининная соль не должна оставлять пепла, примѣси же оставляютъ.

3) Присутствіе салицина узнается въ заподозрѣнной соли потому, что она въ такомъ случаѣ принимаетъ темнокрасный цвѣтъ при соприкосновеніи съ крѣпкой сѣрной кислотою.

4) Стеарновая кислота остается неприкосновенною при растворенія хинина въ водѣ къ которой прибавлено немного кислоты.

5) Чтобы открыть присутствіе сахара и манита, соль растворяютъ въ водѣ, къ которой прибавлена кислота, и осаждаютъ растворъ легкимъ избыткомъ гидрата барія; образуется осадокъ хинина и сѣрнобаритовой соли. Черезъ жидкость пропускаютъ струю угольнаго ангидрида, чтобы удалить излишекъ барита въ видѣ нерастворимой углебаритовой соли, затѣмъ кипятятъ, чтобы осадить хининъ, который могъ раствориться по случаю присутствія въ водѣ угольнаго ангидрида, и наконецъ процѣживаютъ. Если испытуемая соль чиста, то процѣженная жидкость не должна оставлять замѣтнаго остатка при выпариваніи; если же въ ней заключался сахаръ, или манитъ, то получается остатокъ.

6) Что касается сѣрноцинхониной соли, то сѣрнохининная соль

всегда заключаетъ его отъ 2—3 сотыхъ, не въ слѣдствіе подмѣси, а отъ несовершеннаго очищенія.

Лучшій способъ опредѣлить относительныя количества хинина и цинхонина, содержащихся въ испытуемой сѣрной соли, слѣдующій:

Къ одному или двумъ граммамъ соли прибавляютъ аммоніака и эѳира, промытаго водою, сильно взбалтываютъ смѣсь и оставляютъ затѣмъ въ покоѣ. Верхній эѳирный слой содержитъ весь хининъ, между тѣмъ какъ цинхонинъ плаваетъ на поверхности воднаго слоя, потому что мало растворимъ какъ въ водѣ, такъ и въ эѳирѣ. Эѳиръ отдѣляютъ при помощи воронки съ краномъ; выпариваютъ и взвѣшиваютъ получающійся остатокъ; затѣмъ повторяютъ ту же операцію, замѣнивъ на сей разъ эѳиръ хлороформомъ, который одновременно растворяетъ хининъ и цинхонинъ. При выпариваніи этой жидкости остается болѣе вѣскій остатокъ, чѣмъ въ первый разъ; разность между вѣсами этихъ двухъ остатковъ дастъ вѣсъ цинхонина.

7) Наконецъ, чтобъ открыть сѣрнохинидинную соль, пользуются различіемъ растворимости щавелевыхъ солей хинина и хинидина. Щавелевый хинидинъ растворяется довольно хорошо въ холодной водѣ, такъ что не осаждается въ слѣдствіе двойнаго разложенія при смѣшиваніи растворовъ щавелеваго амміака и сѣрнохинидинной соли. Хининъ, при тѣхъ же условіяхъ, напротивъ, осаждается почти вполнѣ, такъ что въ жидкости остаются только слѣды. Вотъ какъ оперируютъ.

Растворяютъ въ водѣ 10 граммовъ изслѣдуемой соли, осаждаютъ легкимъ избыткомъ щавелеваго аммоніака и процѣживаютъ. Если соль чиста, то процѣженная жидкость почти не мутится отъ прибавленія аммоніака; если, напротивъ, въ ней заключается сѣрнохинидинная соль, то она вся будетъ находиться въ процѣженной жидкости, которая въ этомъ случаѣ, при прибавленіи амміака, даетъ обильный осадокъ.

Цинхонинъ—$C^{20}H^{24}N^2O$. Мы видѣли, что при приготовленіи сѣрнохининной соли, въ маточномъ растворѣ остается сѣрноцинхонинная соль. Этотъ послѣдній алкалоидъ извлекается въ чистомъ видѣ, осаждая маточный растворъ углеcнатріевой солью и вымачивая осадокъ въ эѳирѣ, который растворяетъ хининъ и не дѣйствуетъ на цинхонинъ. Этотъ послѣдній затѣмъ растворяется въ спиртѣ, жидкость обезцвѣчиваютъ животнымъ углемъ, процѣживаютъ и подвергаютъ медленному испаренію. Цинхонинъ осаждается кристаллизованнымъ въ четырехсторонныхъ призмахъ или въ тонкихъ иглахъ, безцвѣтныхъ и блестящихъ; онъ не содержитъ кристаллизаціонной воды.

Цинхонинъ нерастворимъ въ холодной водѣ и требуетъ для растворенія 2500 частей кипящей воды; онъ не такъ легко, какъ хининъ, растворяется въ спиртѣ, въ эѳирѣ почти не растворяется; онъ

немного растворимъ въ хлороформѣ, жирныхъ и вытяжныхъ маслахъ. На вкусъ горекъ, но эта горечь развивается медленно по причинѣ слабой растворимости алкалоида.

Растворы цинхонина обладаютъ щелочной реакціей и вращаютъ плоскость поляризаціи вправо. Эта вращательная сила уменьшается дѣйствіемъ кислотъ.

Цинхонинъ плавится при 165° въ жидкость, которая при охлажденіи превращается въ кристаллическую массу. При болѣе высокой температурѣ, онъ возгоняется, распространяя ароматическій запахъ. Можно возгонять цинхонинъ въ водородномъ, или аміачномъ газѣ и получать его въ видѣ блестящихъ призмъ, которыя имѣютъ болѣе двухъ сантиметровъ въ длину.

Цинхонинъ довольно хорошо противостоитъ окисляющимъ средствамъ; онъ легко растворяется въ кислотахъ, образуя опредѣленныя соли.

Съ хлоромъ и бромомъ цинхонинъ образуетъ хлористыя и бромистыя производныя. Его соляные растворы не окрашиваются, какъ хининъ, въ зеленый цвѣтъ при послѣдовательномъ дѣйствіи эѳира, воды, хлора и аммiака.

Къ іоду и раствору іода и іодистаго калія въ водѣ онъ относится, какъ хининъ.

При перегонкѣ съ гидратомъ калія, подобно хинину даетъ смѣсь летучихъ алкалоидовъ, въ которой заключаются хинолеинъ C^9H^7N, лепидинъ $C^{10}H^9N$, пиридинъ $C^{10}H^5N$, пиколинъ C^6H^7N, лутидинъ C^7H^9N и колидинъ $C^8H^{11}N$.

Цинхонинъ менѣе сильное, чѣмъ хининъ, противолихорадочное средство.

Соли цинхонина вообще болѣе растворимы въ водѣ и спиртѣ, чѣмъ соли хинина.

Подобно хинину, цинхонинъ съ каждой кислотой образуетъ двѣ соли: среднюю, содержащую двѣ частицы одноатомной кислоты, или частицу двухатомной на частицу цинхонина; и основную, въ которой на частицу одноосновной кислоты приходится частица цинхонина, или частица двухосновной на двѣ частицы цинхонина. Примѣръ:

Хлористоводородная соль основная. . .	$C^{20}H^{24}N^2O.HCl$
Средняя соль.	$C^{20}H^{24}N^2O.(HCl)^2$
Соль сѣрной кислоты основная.	$(C^{20}H^{24}N^2O)^2.H^2SO^4 + 3aq.$
Средняя соль той же кислоты	$C^{20}H^{24}N^2O.H^2SO^4 + 2aq.$

Цинхонинъ относится подобно хинину къ іодистому метилу и

іодистому этилу, образуя съ этими тѣлами основныя іодистыя соединенія, которыя, въ свободномъ состояніи, происходятъ отъ типа гидрата аммонія, и гидраты которыхъ получаются при дѣйствіи влажной окиси серебра на эти іодистыя соединенія.

$$C^{20}H^{24}N^2O + CH^3.I = C^{20}H^{24}(CH^3)N^2.I.$$

цинхонинъ. іодистый метилъ. іодистый метилъ-цинхонинъ-аммоній.

Аконитинъ— $C^{30}H^{47}NO^7$. Этотъ алкалоидъ существуетъ въ листьяхъ *aconitum napellus*. Для извлеченія его, листья вымачиваютъ спиртомъ и спиртовый растворъ обработываютъ гидратомъ кальція, алкалоидъ совобождается при помощи этого основанія, но остается растворенным. Жидкость процѣживаютъ и затѣмъ прибавляютъ къ ней сѣрной кислоты, осаждается сѣрноизвестковая соль, которую отдѣляютъ процѣживаніемъ; затѣмъ выпариваніемъ удаляютъ спиртъ и аконитинъ, болѣе или менѣе чистый, осаждаютъ изъ водянистой жидкости помощію углещелочной соли. Осадокъ растворяется снова въ спиртѣ, который выпаривается послѣ предварительнаго обезцвѣченія животнымъ углемъ. Остатокъ растворяютъ въ сѣрной кислотѣ и снова осаждаютъ углещелочной солью; приэтомъ получается осадокъ, который при обработываніи эѳиромъ уступаетъ этой жидкости чистый аконитинъ.

Въ чистомъ видѣ, аконитинъ осаждается изъ раствора въ водномъ спиртѣ въ видѣ бѣлыхъ, разсыпающихся пылью зеренъ, а иногда также въ видѣ прозрачной стеклянистой массы. Онъ безцвѣтенъ, очень горекъ на вкусъ, мало растворимъ въ холодной водѣ, болѣе растворимъ въ кипящей, которой для этого требуется 50 частей; водный растворъ аконитина обнаруживаетъ сильныя щелочныя свойства. Онъ очень хорошо растворяется въ спиртѣ и меньше въ эѳирѣ. Онъ не окрашивается отъ дѣйствія азотной кислоты; сѣрная кислота придаетъ ему сперва желтый, а потомъ фіолетово-красный цвѣтъ.

Аконитинъ плавится при 80° и при охлажденіи провращается въ стеклянистую массу, не теряя при этомъ воды; при 220° онъ окрашивается въ бурый цвѣтъ, а при болѣе высокой температурѣ разлагается.

Тинктура іода даетъ съ аконитиномъ осадокъ багроваго цвѣта.

Аконитинъ весьма сильный ядъ: одного миллиграмма достаточно, чтобъ убить птицу въ нѣсколько минутъ, а пять миллиграммовъ убиваютъ ее мгновенно. Животное умираетъ въ страшныхъ припадкахъ столбняка. Аконитинъ расширяетъ зрачекъ.

Соли аконитина трудно кристаллизуются, онѣ легко растворяются

въ спиртѣ и водѣ, но на воздухѣ не расплываются. Щелочи осаждаютъ аконитинъ изъ водныхъ растворовъ его солей.

Вератринъ—$C^{32}H^{52}N^{2}O^{8}$. Вератринъ встрѣчается въ зернахъ отъ *veratrum sabadilla*, въ *veratrum album* и, можетъ быть, также и въ другихъ видахъ этого растенія.

Зерна *veratrum sabadilla* шелушатъ, затѣмъ толкутъ въ порошокъ и добываютъ изъ нихъ вератринъ по тому же способу, какъ аконитинъ изъ *aconitum napellus*:

Вератринъ имѣетъ обыкновенно видъ кристаллическаго порошка, бѣлаго или зеленовато-бѣлаго цвѣта. Онъ кристаллизуется въ видѣ длинныхъ призмъ съ ромбическимъ основаніемъ, если спиртовой растворъ оставить выпариваться на волѣ. Онъ нерастворимъ въ водѣ и щелочныхъ жидкостяхъ, мало растворимъ въ эѳирѣ и хорошо растворяется въ спиртѣ. Его растворы возвращаютъ синій цвѣтъ лакмусу.

При нагрѣваніи, вератринъ плавится, а при болѣе высокой температурѣ разлагается. Крѣпкая азотная кислота придаетъ ему прекрасный багровый цвѣтъ, который переходитъ въ желтый; сѣрная кислота окрашиваетъ его сперва въ желтый, а потомъ въ сине-малиновый; крѣпкая хлористоводородная кислота растворяетъ его, при чемъ жидкость, особенно при нагрѣваніи, получаетъ темно-фіолетовый цвѣтъ.

Вератринъ растворяется въ слабыхъ кислотахъ. При выпариваніи этихъ растворовъ, получаются соли, изъ которыхъ многія кристаллизуются. Ѣдкія щелочи и аммоніакъ осаждаютъ вератринъ изъ его соляныхъ растворовъ.

Вератринъ возбуждаетъ сильное чиханіе; онъ довольно ядовитъ три миллиграмма убиваютъ котенка въ десять минутъ; принимаемый въ слабыхъ дозахъ, онъ возбуждаетъ рвоту и поносъ.

Атропинъ —$C^{17}H^{23}NO^{3}$. Атропинъ находится въ ночной краса- (**avrora belladona**) и въ корняхъ дурмана, (*stramonium*).

Для извлеченія его изъ **avrora belladona** корни этого растенія вымачиваютъ спиртомъ, къ экстракту прибавляютъ гидрата кальція, чтобы освободить алкалоидъ, и процѣживаютъ. Процѣженная жидкость насыщается легкимъ избыткомъ слабой сѣрной кислоты, затѣмъ кипятится, чтобы удалить заключающійся въ ней спиртъ, и въ заключеніе осаждается углекаліевой солью. Какъ только жидкость начинаетъ мутиться, ее процѣживаютъ; черезъ нѣкоторое время изъ нее осѣдаютъ кристаллы атропина. Очищаютъ его при помощи нѣсколькихъ кристаллизацій изъ спирта. Надобно при этихъ операціяхъ остерегаться возвышенія температуры, ибо атропинъ есть тѣло весьма непостоянное.

Атропинъ кристаллизуется въ видѣ шелковистыхъ иголъ, соеди-

ненныхъ въ кисти; онъ мало растворяется въ водѣ, болѣе въ эѳирѣ и весьма растворимъ въ алкоголѣ. Онъ обнаруживаетъ весьма сильныя щелочныя свойства и очень горекъ на вкусъ; плавится при 90° и при 140° улетучивается, отчасти разлагаясь.

Атропинъ легко растворяется въ кислотахъ; его соли трудно кристаллизуются и измѣняются на воздухѣ.

Хлорная кислота растворяетъ его, но если оставить растворъ выпариваться въ покоѣ, то алкалоидъ снова осаждается. Азотная кислота дѣйствуетъ на него съ отдѣленіемъ золотистыхъ паровъ.

Если нѣкоторое время кипятить атропинъ съ крѣпкой хлористоводородной кислотой, то образуется масло, которое всплываетъ, и которое при охлажденіи превращается въ кристаллическую массу; такимъ образомъ полученное тѣло имѣетъ свойства кислотъ. Хлористоводородная кислота удерживаетъ въ растворѣ алкалоидъ, соотвѣтствующій формулѣ $C^8H^{15}NO$. Этотъ алкалоидъ можетъ кристаллизоваться и плавится при 60°. Еще раньше атропинъ, при помощи гидрата барія, былъ разложенъ на кислоту, *атропиновую кислоту* и алкалоидъ *тропинъ*. Г. Краутъ, сдѣлавшій этотъ послѣдній опытъ, показалъ, что продукты, получаемые при дѣйствіи барія, тожественны съ получаемыми при помощи хлористоводородной кислоты.

Составъ атропиновой кислоты въ настоящее время положительно опредѣленъ. Эта кислота изомерна коричной и соотвѣтствуетъ формулѣ $C^9H^8O^2$. Химики, получившіе ее при помощи хлористоводородной кислоты, придавали ей формулу $C^{24}H^{22}O^5$, но это зависитъ отъ того, что весьма трудно получить атропиновую кислоту въ чистомъ видѣ по этому способу.

Атропиновая кислота, какъ показали послѣдніе опыты г. Лоссена, всегда сопровождается кислотой, содержащей одной частицей воды больше, чѣмъ она, именно тропиновой $C^9H^{10}O^3$. Образованіе этихъ кислотъ объясняется слѣдующими уравненіями:

1) $C^{17}H^{23}NO^3$ (атропинъ) + H^2O (вода) = $C^9H^{10}O^3$ (тропиновая кислота) + $C^8H^{15}NO$ (тропинъ).

2) $C^9H^{10}O^3$ (тропиновая кислота) − H^2O (вода) = $C^9H^8O^2$ (атропиновая кислота).

Если нагрѣвать смѣсь атропина и іодистаго этила, то образуется кристаллическій осадокъ іодистаго этилъ-атропинія $C^{17}H^{23}(C^2H^5)NO^3I$.

Атропинъ дѣйствуетъ на животную экономію, какъ сильный ядъ.

Онъ сильно расширяетъ зрачекъ, производитъ сжиманіе неба, ощущеніе сухости во рту, головокруженіе, боль въ головѣ и даже смерть.

Соли атропина не осаждаются щелочами, за исключеніемъ когда растворы очень сгущены; танинъ осаждаетъ ихъ только въ присутствіи хлористоводородной кислоты.

Группа мочевой кислоты.

Къ стр. 322. (Послѣ 4-й строки текста означенной страницы вставить слѣдующее):

Смѣшивая девять частей діалуровой кислоты съ пятью частями высушеннаго при 160° глицерина и подвергая смѣсь въ продолженіе нѣкотораго времени дѣйствію температуры отъ 140 до 150°, получаютъ твердую массу. Если эту массу, при помощи воды, освободить отъ заключающагося въ ней глицерина, то она представляетъ аммоніакальную соль новой кислоты, гидуриловой. Эта соль растворяется въ кипящемъ амміакѣ, и если ее еще теплую осадить сѣрномѣдной солью, то получается осадокъ мѣдной соли гидуриловой кислоты, откуда можно извлечь эту кислоту при помощи хлористоводородной кислоты.

$$5C^4H^4N^2O^4 = 2C^8H^5(NH^4)N^4O^6 + 3CO^2 + CH^2O^2$$

діалуровая кислота. — гидуриловый аммоній. — угольный ангидридъ. — муравьиная кислота.

Если гидуриловую кислоту нагрѣвать съ азотной кислотой, то образуются слѣдующія производныя:

Кислота віолуровая (нитрозо-барбитуровая) . . . . $C^4H^3(NO)N^2O^3$
„ дилитуровая (нитро-барбитуровая). . . . . $C^4H^3(NO^2)N^2O^3$
Віолантинъ (соединеніе двухъ предъидущихъ) . . . $C^8H^6(NO,NO^2)N^4O^6$

$$C^8H^6N^4O^6 + NHO^3 = C^4H^3(NO)N^2O^3 + C^4H^2N^2O^4 + H^2O$$

гидуриловая кислота. — азотная кислота. — віолуровая кислота. — аллоксанъ. — вода.

$$C^8H^6N^4O^6 + 2NHO^3 = C^4H^3(NO^2)N^2O^3 + C^4H^2N^2O^4 + NHO^2 + H^2O$$

гидуриловая кислота. — азотная кислота. — дилитуровая кислота. — аллоксанъ. — азотистая кислота. — вода.

Если віолуровую или дилитуровую кислоты обработывать бромомъ, то онѣ теряютъ заключающуюся въ нихъ группу окиси азота, а также одинъ атомъ водорода и въ замѣнъ этого принимаютъ частицу брома; такимъ образомъ образуется двубромо-барбитуровая кислота.

$$\underset{\text{віолуровая кислота.}}{C^4H^3(NO)N^2O^3} + \underset{\text{бромъ.}}{2\left(\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}\Big)} = \underset{\text{бромистая окись азота.}}{NOBr} + \underset{\text{бромисто-водородная кислота.}}{HBr}$$

$$+ \underset{\text{двубромо-барбитуровая кислота.}}{C^4H^2Br^2N^2O^3}$$

Двубромо-барбитуровая кислота, при дѣйствіи возстановляющихъ средствъ можетъ образовать бромобарбитуровую кислоту $C^4H^3BrN^2O^3$ и барбитуровую кислоту $C^4H^4N^2O^3$; если при этомъ въ реакціи участвуетъ вода, то названная кислота можетъ превратиться въ кислоты гидуриловую и діалуровую.

Діалуровая кислота $C^4H^4N^2O^4$ есть ничто иное, какъ оксибарбитуровая кислота:

$$\underset{\text{барбитуровая кислота.}}{C^4H^4N^2O^3} + \underset{\text{кислородъ.}}{O} = \underset{\text{діалуровая кислота.}}{C^4H^4N^2O^4}$$

Если барбитуровую кислоту въ продолженіе нѣкотораго времени нагрѣвать, то она, выдѣляя частицу воды, превращается въ дибарбитуровую.

$$\underset{\text{барбитуровая кислота.}}{2C^4H^4N^2O^3} = \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{дибарбитуровая кислота.}}{C^8H^6N^4O^5}$$

Къ стр. 322, строки 6—16 текста замѣнить слѣдующими:

Такимъ образомъ, исходя изъ аллоксана, перваго продукта окисленія мочевой кислоты, получаемъ рядъ слѣдующихъ соединеній:

Аллоксанъ. . . . . $C^4H^2N^2O^4$

Аллоксановая кислота . . . . $C^4H^4N^2O^5$ = частицѣ аллоксана + частица воды.

Мезоксалевая кислота . . . . , . . $C^3H^2O^5$

Діалуровая кислота . . . . $C^4H^4N^2O^4$ = частицѣ аллоксана + частица водорода.

Аллоксантинъ $C^8H^6N^4O^8$ = двумъ частицамъ аллоксана + частица водорода (частицѣ аллоксана + частица діалуровой кислоты).

Гидуриловая кислота $C^8H^6N^4O^6$ = двумъ частицамъ діалуровой кислоты безъ (минусъ) атома кислорода и минусъ частица воды.

Барбитуровая кислота $C^4H^4N^2O^3$ = діалуровой минусъ атомъ кислорода.

Наконецъ, бромистыя, нитровыя, нитрозовыя и нитрозонитровыя производныя барбитуровой кислоты:

Кислота бромо-барбитуровая	$C^4H^3BrN^2O^3$
„ двубромо-барбитуровая	$C^4H^2Br^2N^2O^3$
„ нитрозо-барбитуровая (віолуровая) .	$C^4H^3(NO)N^2O^3$
„ нитро-барбитуровая (дилитуровая) .	$C^4H^3(NO^2)N^2O^3$
Віолантинъ	$C^8H^6(NO,NO^2)N^4O^6$

Къ стр. 323. (Послѣ 7-й строчки снизу вставить, и вмѣсто 6 остальныхъ этой стр. и 5 слѣдующей).

Если гидантоинъ слегка нагрѣвать съ баритовой водою, то онъ поглощаетъ H^2O и превращается въ гидантоиновую кислоту $C^3H^6N^2O^3$. Аналога этого тѣла въ ряду аллоксана не существуетъ. Если бы таковой существовалъ, то онъ былъ бы кислотою, производною отъ барбитуровой кислоты въ слѣдствіе присоединенія H^2O и имѣлъ бы формулу $C^4H^6N^2O^4$.

Если аллоксантинъ кипятить съ хлористоводородною кислотою, то образуется новое тѣло, аллитуровая кислота $C^6H^6N^4O^4$. Эта кислота относится къ аллантуровой кислотѣ и гидантоину такъ же, какъ гидуриловая кислота къ кислотамъ барбитуровой и діалуровой. Въ самомъ дѣлѣ, подобно тому, какъ гидуриловая кислота представляетъ двойную частицу діалуровой кислоты минусъ атомъ кислорода минусъ частица воды, такъ точно аллитуровая кислота представляетъ двойную частицу аллантуровой кислоты минусъ атомъ кислорода, минусъ частица воды.

$$\underset{\text{діалуровая кислота.}}{2C^4H^4N^2O^4} - \underset{\text{вода.}}{H^2O} - \underset{\text{кислородъ}}{O} = \underset{\text{гидуриловая кислота.}}{C^8H^6N^4O^6}$$

$$\underset{\text{аллантуровая кислота.}}{2\,C^3H^4N^2O^3} - \underset{\text{вода.}}{H^2O} - \underset{\text{кислородъ.}}{O} = \underset{\text{аллитуровая кислота.}}{C^6H^6N^4O^4}$$

Точно также, какъ гидуриловую кислоту можно разсматривать какъ результатъ соединенія одной частицы діалуровой кислоты съ частицей барбитуровой, соединенія, происходящаго съ выдѣленіемъ H^2O,

и аллитуровую кислоту можно рассматривать какъ происходящую въ слѣдствіе соединенія, съ выдѣленіемъ H^2O, одной частицы аллантуровой кислоты съ частицей гидантоина.

$C^4H^4N^2O^4$	+	$C^4H^4N^2O^3$	=	H^2O	+	$C^8H^6N^4O^6$
ДІАЛУРОВАЯ КИСЛОТА.		БАРБИТУРОВАЯ КИСЛОТА.		ВОДА.		ГИДУРИЛОВАЯ КИСЛОТА.
$C^3H^4N^2O^3$	+	$C^3H^4N^2O^2$	=	H^2O	+	$C^6H^6N^4O^4$
АЛЛАНТУРОВАЯ КИСЛОТА.		ГИДАНТОИНЪ.		ВОДА.		АЛЛИТУРОВАЯ КИСЛОТА.

До сихъ поръ не получены нитровыя и нитрозовыя производныя гидантоина, соотвѣтствующія кислотамъ віолуровой и дилитуровой и віолантину; точно также не получены одно и двубромистый гидантоинъ, соотвѣтствующіе кислотамъ бромо и двубромобарбитуровой.

Итого, существуетъ 7 производныхъ отъ парабановой кислоты, которыя также къ ней относятся, какъ производныя отъ аллоксана къ аллоксану:

Парабановая кислота $C^3H^2N^2O^3$.

Оксалуровая кислота $C^3H^4N^2O^4$ = парабановой кислотѣ + частица воды.

Щавелевая кислота $C^2H^2O^4$.

Оксалантинъ, или лейкотуровая кислота $C^6H^6N^4O^6$ = двумъ частицамъ парабановой кислоты + H^2.

Аллантуровая кислота $C^3H^4N^2O^3$ = частицѣ парабановой кислоты + H^2.

Аллитуровая кислота $C^6H^6N^4O^4$ = двумъ частицамъ аллантуровой кислоты — H^2O — O.

Гидантоинъ $C^3H^6N^2O^2$ = аллантуровой кислотѣ — атомъ кислорода.

Гидантоиновая кислота $C^3H^6N^2O^3$ = частицѣ гидантоина + H^2O.

Къ стр. 327. Та же статья. Недавно г. Байеръ, который открылъ всѣ соединенія, сдѣлавшіяся въ послѣднее время извѣстными въ ряду мочевой кислоты, замѣтилъ, что если дѣйствовать водородомъ въ моментъ его выдѣленія на кислоты віолуровую или дилитуровую, то получается урамилъ. Эта реакція подобна той, при которой, въ слѣдствіе дѣйствія водорода въ моментъ его выдѣленія на нитробензойную кислоту, получается оксибензамидъ. Дѣйствительно, не слѣдуетъ забывать, что діалуровая кислота есть кислота оксибарбитуровая, и что кислота дилитуровая есть нитробарбитуровая кислота.

$$C^7H^5(NO^2)O^3 + H^6 = 2H^2O + C^7H^7NO^3$$

нитробензойная кислота. водородъ. вода. оксибензамидъ.

$$C^4H^3(NO^2)N^2O^3 + H^6 = 2H^2O + C^4H^5N^3O^3$$

диалитуровая кислота. водородъ. вода. діалурамидъ.

Г. Байеръ наблюдалъ также, что діалурамидъ поглощаетъ прямо пары ціановой кислоты и образуетъ новую кислоту, которая отличается отъ мочевой кислоты тѣмъ, что заключаетъ одной частицей воды больше. Онъ назвалъ эту кислоту псевдо-мочевою.

$$C^4H^5N^3O^3 + CNHO = C^5H^6N^4O^4$$

урамилъ. ціановая кислота. псевдо-мочевая кислота.

Строеніе соединеній, принадлежащихъ къ группѣ мочевой кислоты.

Та же страница (327). По г. Байеру, обѣ группы только что разсмотрѣнныхъ нами соединеній имѣютъ подобное строеніе и отличаются только природою содержащихся въ нихъ радикаловъ. Всѣ они происходятъ или отъ мочевины, которой водородъ замѣщенъ сложными радикалами, или отъ смѣшаннаго типа: мочевина + вода, или отъ смѣшаннаго типа: аммоніакъ + мочевина, въ которыхъ аммоніакъ и вода соединены съ мочевиной при посредствѣ многоатомнаго радикала. Тѣ изъ этихъ соединеній, которыя происходятъ просто отъ мочевины, онъ называетъ ***уреидами;*** происходящія отъ смѣшаннаго типа: мочевина + вода называетъ ***урамидовыми*** кислотами и, наконецъ, происходящимъ отъ смѣшаннаго типа: аммоніакъ + мочевина даетъ названіе ***урамидовъ.*** Соединенія, происходящія отъ двойной частицы мочевины и, слѣдовательно, содержащія четыре атома азота, онъ называетъ ***біуреидами.***

Парабановая группа есть простѣйшая. Функцирующіе въ ней радикалы суть ацетилъ C^2H^3O или его производныя въ слѣдствіе замѣщенія, гликолилъ C^2H^2O'', оксалилъ C^2O^2'' и глioксилилъ C^2OH'''.

Парабановая кислота есть оксалиловая мочевина:

$$\left.\begin{matrix}(CO)'' \\ (C^2O^2)'' \\ H^2\end{matrix}\right\} N^2 = C^3H^2N^2O^3$$

парабановая кислота.

Гидантоинъ есть гликолиловая мочевина:

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^2H^2O)''\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 = C^3H^4N^2O^2$$

гидантоинъ.

Аллантуровая кислота есть кислота ураминовая, то есть тѣло, происходящее отъ смѣшаннаго типа мочевины + вода замѣщеніемъ H^3 черезъ трехатомный радикалъ глioксиловой кислоты, C^2HO'''.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CO)''\\H^2\end{matrix}\right\}N^2\\\left.\begin{matrix}(C^2HO)'''\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} = C^3H^4N^2O^3$$

аллантуровая кислота.

или простой уреидъ:

$$\left.\begin{matrix}(C^2O^2H)'\\(CO)''\\H^3\end{matrix}\right\}N^2$$

если согласно послѣднимъ опытамъ г. Дебюса принять для глioксиловой кислоты формулу $\left.\begin{matrix}(C^2O^2H)^1\\H\end{matrix}\right\}O$.

Аллантоинъ есть соединеніе аллантуровой кислоты и мочевины лейкотуровая кислота есть соединеніе аллантуровой кислоты и парабановой кислоты; аллитуровая кислота есть соединеніе аллантуровой кислоты и гидантоина. Эти тѣла происходятъ отъ соединенія всѣхъ элементовъ, составляющихъ ихъ тѣла съ выдѣленіемъ H^2O. Они содержатъ четыре атома азота и могутъ быть разсматриваемы какъ біуреиды.

Оксалуровая кислота есть ураминовая кислота, гдѣ функціонируетъ радикалъ оксалилъ $(C^2O^2)''$; гидантоиновая кислота есть ураминовая кислота, гдѣ функціонируетъ радикалъ гликолилъ $(C^2H^2O)''$.

Что касается оксалурамида и двумочевины, то это урамиды.

Ниже слѣдуетъ таблица раціональныхъ формулъ всѣхъ соединеній группы парабановой кислоты.

Уреиды.

$\left.\begin{matrix}(CO)''\\C^2H^3O\\H^3\end{matrix}\right\}N^2$	$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^2H^2O)''\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$	$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^2O^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$
ацетиловая мочевина (и ея производныя).	гидантоинъ.	парабановая кислота.

Біуреиды.

$$\left.\begin{matrix}(CO)''^{2}\\(C^2HO)'''\\H^5\end{matrix}\right\}N^4 \qquad \left.\begin{matrix}(CO)''^{2}\\(C^2HO)'''\\(C^2H^2O)''\\H^3\end{matrix}\right\}N^4 \qquad \left.\begin{matrix}(CO)''^{2}\\(C^2HO)'''\\(C^2O^2)''\\H^3\end{matrix}\right\}N^4 + aq.$$

АЛЛАНТОИНЪ (ГЛІОКСИЛЕВЫЙ БІУРЕИДЪ). — АЛЛИТУРОВАЯ КИСЛОТА (ГЛІОКСИЛЪ-ГЛИКОЛЕВЫЙ БІУРЕИДЪ). — ЛЕЙКОТУРОВАЯ КИСЛОТА (ГЛІОКСИЛЪ-ЩАВЕЛЕВЫЙ БІУРЕИДЪ).

Ураминовыя кислоты.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CO)''\\H^3\end{matrix}\right\}N^2\\\left.\begin{matrix}(C^2H^2O)''\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CO)''\\H^2\end{matrix}\right\}N^2\\\left.\begin{matrix}(C^2HO)'''\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CO)''\\H^3\end{matrix}\right\}N^2\\\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$$

ГИДАНТОИНОВАЯ КИСЛОТА. — АЛЛАНТУРОВАЯ КИСЛОТА. — ОКСАЛУРОВАЯ КИСЛОТА.

Урамиды.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CO)''\\H^3\end{matrix}\right\}N^2\\\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\H\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}(CO)''\\H^3\end{matrix}\right\}N^2\\\left.\begin{matrix}(CO)''\\H\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}$$

ОКСАЛУРАМИДЪ. — ИЗО-ДВУМОЧЕВИНА.

Строеніе тѣлъ группы аллоксана можетъ быть выражено подобными формулами. Только вмѣсто радикаловъ кислотъ: уксусной, гликолевой, щавелевой и гліоксиловой, эти соединенія содержатъ радикалы кислотъ: малоновой $(C^3H^2O^2)''$, тартроновой или оксималоновой $(C^3H^2O^3)''$ $= [C^3H(OH)O^2]''$ и мезоксалевой $(C^3O^3)''$; послѣдній происходитъ отъ малонила вступленіемъ O на мѣсто H^2.

$$(C^3H^2O^2)'' \qquad\qquad (C^3O^3)''$$

МАЛОНИЛЪ. — МЕЗОКСАЛИЛЪ.

Между ацетиломъ и гликолиломъ существуетъ тоже отношеніе, какъ между малониломъ и трехатомнымъ тартрониломъ $(C^3HO^3)'''$

$$(C^2H^3O)' \qquad\qquad (C^2H^2O)''$$

АЦЕТИЛЪ. — ГЛИКОЛИЛЪ.

$$(C^3H^2O^2)'' \qquad\qquad (C^3HO^3)'''$$

МАЛОНИЛЪ. — ТАРТРОНИЛЪ.

Точно также между малониломъ и мезоксалиломъ существуетъ тоже отношеніе, что между гликолиломъ и оксалиломъ

$(C^2H^2O)''$	$(C^2O^2)''$
гликолилъ.	оксалилъ.
$(C^3H^2O^2)$	$(C^3O^3)''$
малонилъ.	мезоксалилъ.

Откуда слѣдуетъ, что соединенія группы аллоксана представляютъ тѣ же отношенія, что и соединенія группы парабановой кислоты.

Мы напишемъ въ видѣ таблицы раціональныя формулы главнѣйшихъ соединеній группы аллоксана, подобно таблицѣ соединеній парабановой группы.

Уреиды.

$$\left.\begin{array}{r}(CO)''\\(C^3H^2O^2)''\\H^2\end{array}\right\}N^2$$

барбитуровая кислота (малониловая мочевина).

$$\left.\begin{array}{r}(CO)''\\(C^3H[OH]O^2)''\\H^2\end{array}\right\}N^2$$

діалуровая кислота (оксималониловая мочевина).

$$\left.\begin{array}{r}(CO)''\\(C^3O^3)''\\H^2\end{array}\right\}N^2$$

аллоксанъ (мезоксалевая мочевина).

Біуреиды.

$$\left.\begin{array}{r}(CO)''^2\\(C^3H^2O^2)''\\(C^3HO^2)'''\\H^3\end{array}\right\}N^4$$

гидуриловая кислота (малонило-тартрониловая двумочевина).

$$\left.\begin{array}{r}(CO)''^2\\(C^3HO^2)'''\\H^5\end{array}\right\}N^4$$

лже-мочевая кислота (тартрониловая двумочевина).

$$\left.\begin{array}{r}(CO)''^2\\(C^3HO^2)'''\\(C^3O^3)''\\H^3\end{array}\right\}N^4+aq$$

аллоксантинъ (тартронило-мезоксалевая двумочевина).

Ураминовыя кислоты.

$$\left.\begin{array}{r}(CO)''\\H^3\end{array}\right\}N^2$$
$$\left.\begin{array}{r}(C^3O^3)''\\H\end{array}\right\}O$$

аллоксановая кислота.

$$\left.\begin{array}{r}(CO)''\\H^4\end{array}\right\}N^2$$
$$\left.\begin{array}{r}(C^3HO^2)'''\\H^2\end{array}\right\}N$$

урамидъ.

Чтобы пополнить изученіе группы мочевой кислоты, намъ остается указать, какъ добывается тѣло, служащее для приготовленія всѣхъ этихъ соединеній, мочевая кислота.

Мочевая кислота обыкновенно добывается изъ помета различныхъ видовъ удавовъ (боа). Для этого пометъ, предварительно истолченный въ порошекъ, растворяютъ въ разбавленномъ кали и кипятятъ до тѣхъ поръ, пока аммоніакъ перестаетъ отдѣляться. Жидкость затѣмъ процѣживаютъ и направляютъ въ нее струю угольнаго ангидрида, который обусловливаетъ образованіе бѣлаго осадка кислой мочево-каліевой соли, почти нерастворимой. Осадокъ собираютъ на цѣдилку, промываютъ до тѣхъ поръ, пока промывныя воды не начнутъ осаждать прежде процѣженной жидкости. Кислая мочевая соль, такимъ образомъ полученная, снова растворяется въ кали и жидкость выливается въ кипящую хлористоводородную кислоту, употребленную въ избыткѣ. Осаждается совершенно бѣлая мочевая кислота, которую стоитъ только собрать на цѣдилкѣ и хорошенько промыть.

Мочевая кислота двухосновна; вода почти не растворяетъ ее; крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ, но вода осаждаетъ ее изъ этого раствора.

Если мочевую кислоту обработывать азотной, выпаривать жидкость въ водяной банѣ и къ остатку прилить аммоніака, то образуется мурексидъ, или двухаммоніевая соль пурпуровой кислоты (аммоніакальная соль аллоксантинамида) прекраснаго багрянаго цвѣта. Эта реакція весьма характерна для мочевой кислоты.

Количественное опредѣленіе содержащейся въ мочѣ мочевой кислоты. Къ извѣстному вѣсовому количеству мочи прибавляютъ нѣсколько капель хлористоводородной кислоты, если въ мочѣ нѣтъ альбумина, или уксусной или фосфорной, если онъ находится. Черезъ 24 часа собираютъ осадокъ на предварительно взвѣшенную цѣдилку; немного промываютъ его, высушиваютъ и взвѣшиваютъ. По г. Гейнцу, совершенная нерастворимость мочевой кислоты производитъ 0,09 потери на 1000 употребленной мочи. Эта потеря не увеличивается въ слѣдствіе присутствія альбумина и другихъ началъ крови и во всѣхъ случаяхъ она уравновѣшивается одновременнымъ осажденіемъ нѣкотораго количества красящаго вещества. Присутствіе началъ желчи можетъ увеличить эту потерю и она достигаетъ тогда 0,25 на 1000.

Къ стр. 331. **Гуанидинъ.** Г. Гофманъ получилъ гуанидинъ дѣйствуя аммоніакомъ на ортоугольный этилъ

$$C\begin{cases}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{cases} + 3\left[N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}\right] = 4\left[\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\Big] + N\begin{cases}C^{IV}\\H^5\end{cases}$$

ОРТО-УГОЛЬНЫЙ ЭТИЛЪ. АММОНІАКЪ. СПИРТЪ. ГУАНИДИНЪ.

Къ стр. 337. **Клеевыя вещества. Желатина.** Вмѣсто формулы, находящейся на указанной страницѣ, слѣдуетъ

$$(nC^6H^{12}O^6—[n—1]H^2O) \quad + \quad 2nNH^3 \quad = \quad (nC^6H^{10}N^2O^2$$

ПОЛИГЛЮКОЗОВЫЙ СПИРТЪ. АММОНІАКЪ. ЖЕЛАТИНА.

$$+ \quad 3^{n+1}H^2O.$$

ВОДА.

Дѣйствіе реактивовъ на органическія тѣла.

Къ стр. 342. **Іодистоводородная кислота.** Замѣчательно, что іодистоводородная кислота дѣйствуетъ какъ возстановляющее средство только на кислоты, которыхъ основность ниже атомности, и не дѣйствуетъ на кислоты, которыхъ основность равна атомности, какъ напр. щавелевая кислота.

Это зависитъ оттого, что эта кислота дѣйствуетъ на спиртовый гидроксилъ и не дѣйствуетъ на кислотный гидроксилъ.

Кислоты ароматическаго ряда, которыхъ атомность выше основности, но которыхъ не кислотный гидроксилъ есть гидроксилъ феноловый, а не спиртовый, не возстановляются іодистоводородной кислотой, какъ удостовѣрился г. Лаутеманъ надъ салициловой кислотой и я самъ надъ тимотиловой.

Ароматическія кислоты, напротивъ, заключаютъ спиртовый гидроксилъ и возстановляются, какъ соотвѣтствующія жирныя кислоты. Такъ г. Лугининъ и я, мы нашли, что муравьино-бензоиловая кислота $C^8H^8O^3$ превращается подъ вліяніемъ іодистоводородной кислоты въ кислоту альфатолуиновую $C^8H^8O^2$.

Стр. 350. Та же статья. **Соединенія хлора съ фосфоромъ.** Пятихлористый фосфоръ, кромѣ дѣйствія замѣщенія, которымъ онъ обладаетъ наравнѣ съ хлорокисью фосфора и треххлористымъ фосфоромъ, оказываетъ еще другое дѣйствіе замѣщенія: онъ можетъ самъ превращаться въ треххлористый фосфоръ и освобождаетъ хлоръ, который становится на мѣсто водорода.

$$C^7H^8 + PCl^5 = PCl^3 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^7\\Cl\end{matrix}\right\}$$

толуэнъ. — пятихлористый фосфоръ. — треххлористый фосфоръ. — хлористо-водородная кислота. — однохлористый толуенъ [1]).

Отношеніе между физическими свойствами и химическимъ составомъ органическихъ соединеній.

Къ стр. 364. **Показатели преломленія.** Ландольтъ [1]) опредѣлилъ, по весьма точнымъ способамъ, показателей преломленія и плотность большаго числа тѣлъ, относительно трехъ полосъ $\mu\alpha$, $\mu\beta$ и $\mu\gamma$ спектра водорода; онъ вычислилъ кромѣ того значенія $\frac{n-1}{d}$, — гдѣ n есть показатель преломленія и d плотность, опредѣленная при той же температурѣ, какъ этотъ показатель, и значеніе $\frac{n-1}{d}P$, гдѣ P изображаетъ частичный вѣсъ вещества. Это послѣднее значеніе онъ называетъ эквивалентомъ преломленія. Что касается перваго значенія, то онъ употребляетъ его предпочтительно предъ таковымъ Шрауфа $\frac{n^2-1}{d}$, которое было названо преломительной способностью.

Изслѣдованныя имъ въ этомъ отношеніи вещества суть: вода, кислоты: муравьиная, уксусная, пропіоновая, масляная, валеріановая, капроиновая, энантиловая, спирты: метиловый, этиловый, препиловый бутиловый, амиловый, уксусный метилъ, муравьиный этилъ, уксусный этилъ, масляный метилъ, валеріановый метилъ, масляный этилъ, муравьиный амилъ, валеріановый этилъ, уксусный амилъ, валеріановый амилъ, альдегидъ, валералъ, ацетонъ, окись этила, уксусный ангидритъ, этиленовый гликоль, двухуксусный этиденъ, глицеринъ, молочная кислста, фенолъ, масло горькихъ миндалей, салициловый альдегидъ салициловый метилъ, бензойный метилъ и бензойный этилъ.

Ландольтъ задалъ себѣ во-первыхъ такой вопросъ: оказываетъ ли сгруппированіе атомовъ въ частицахъ какое-нибудь вліяніе на преломительную способность, или эта послѣдняя зависитъ единственно отъ процентнаго состава и совершенно не зависитъ отъ внутренняго строенія тѣла?

Уже Беккерель, Кагуръ, Девиль и Дельфъ показали, что тѣла

---

[1]) Наке, необнародованные опыты.

[2]) *Poggendorf's Annalen* CXXII стр. 545 и CXXIII стр. 595 и *Annalen der Chemie und Pharmacie*, IV прибавленіе, томъ I.

метамерныя, имѣющія почти одинаковую плотность, имѣютъ почти равных показател й преломленія. Шрауфъ пошелъ дальше; онъ замѣтилъ, что преломительная способность метамерныхъ или полимерныхъ тѣлъ, вычисленная по формулѣ $\frac{n^2-1}{d}$, равна для свѣхъ тѣлъ одной и той же группы; откуда онъ заключилъ, что только одинъ процентный составъ оказываетъ вліяніе на эту величину. Но Дэль (Dale) и Гладстонъ нашли позже, что для многихъ изомерныхъ тѣлъ группы бензойной кислоты, и для многихъ полимерныхъ водородистыхъ углеродовъ, соотвѣтствующихъ общей формулѣ nC^5H^4, значенія $\frac{n-1}{d}$ часто выражаются тожественными числами, но также часто числами весьма отдаленными; они, въ противность предъидущему мнѣнію, пришли къ заключенію, что изомерія въ различныхъ случаяхъ то вліяетъ, то не вліяетъ на преломительную способность. Однако, опыты, на которыхъ основывались, были недостаточны для установленія выводимыхъ изъ нихъ заключеній. Въ самомъ дѣлѣ, было не извѣстно, не зависѣли ли наблюдаемыя разности отъ ошибокъ при наблюденіи или отъ нечистотъ, заключавшихся въ испытуемыхъ тѣлахъ.

Для того, чтобы избѣгнуть послѣдней причины ошибки, Ландольтъ употреблялъ при своихъ опытахъ вещества, полученныя по различнымъ способамъ, и находилъ постоянно, что, когда тѣло было хорошо очищено, разности, замѣчаемыя между различными значеніями преломительной способности, не превышаютъ 0,004.

Слѣдующая таблица заключаетъ результаты его изысканій надъ тѣлами метамерными и полимерными; P означаетъ частичный вѣсъ.

Метамерныя тѣла.

ФОРМУЛЫ.	НАИМЕНОВАНІЕ ТѢЛЪ.	Плотность $= d$.	Указатель преломленія $\mu a = n$.	Преломительная способность $\frac{\mu a - 1}{d}$.	Эквивалентъ преломленія $\frac{\mu a - 1}{d} P$.
$C^3H^6O^2$ P = 74	Пропіоновая кислота	0,9963	1,3846	0,3860	28,57
	Уксусный метилъ	0,9053	1,3592	0,3967	29,36
	Муравьиный этилъ	0,9078	1,3580	0,3944	29,18
$C^4H^8O^2$ P = 88	Масляная кислота	0,9610	1,3955	0,4116	36,22
	Уксусный этилъ	0,8976	1,3707	0,4110	36,17
$C^5H^{10}O^2$ P = 102	Валеріановая кислота	0,9313	1,4022	0,4319	44,05
	Масляный метилъ	0,8976	1,3869	0,4311	43,97
$C^6H^{12}O^2$ P = 116	Капроновая кислота	0,9252	1,4116	0,4449	51,61
	Валеріановый метилъ	0,8809	1,3927	0,4458	51,71
	Масляный этилъ	0,8906	1,3940	0,4424	51,32
	Муравьиный амилъ	0,8816	1,3959	0,4491	52,09

ФОРМУЛЫ.	НАИМЕНОВАНІЕ ТѢЛЪ.	Плотность $= d$.	Указатель преломленія $\mu\alpha = n$.	Преломительная способность $\frac{\mu\alpha-1}{d}$.	Эквивалентъ преломленія $\frac{\mu\alpha-1}{d}P$.
$C^7H^{14}O^2$ P = 130.	Энантиловая кислота	0,9175	1,4192	0,4569	59,40
	Валеріановый этилъ	0,8674	1,3950	0,4554	59,20
	Уксусный амилъ	0,8594	1,4017	0,4685	60,90
$C^4H^{10}O$ P = 74.	Бутиловый спиртъ	0,8074	1,3940	0,4879	36,11
	Окись этила	0,7166	1,3511	0,4900	36,26

Полимерныя тѣла.

ФОРМУЛЫ.	НАЗВАНІЕ ТѢЛЪ.	Плотность $= d$.	Показатель преломленія $\mu\alpha = n$.	Преломительная способность $\frac{\mu\alpha-1}{d}$.	Эквивалентъ преломленія $\frac{\mu\alpha-1}{d}P$.
$C^2H^4O = 44$	Альдегидъ	0,7810	1,3298	0,4222	18,58
$C^4H^8O^2 = 36$	Масляная кислота	0,9610	1,3955	0,4116	36,22
$C^3H^6O = 58$	Ацетонъ	0,7981	1,3572	0,4503	26,12
$C^6H^{12}O^2 = 116$	Капроновая кислота	0,9252	1,4116	0,4449	51,61
$C^5H^{10}O = 86$	Валераль	0,7995	1,3861	0,4830	41,54
$C^{10}H^{20}O^2 = 172$	Валеріановый амилъ	0,8581	1,4098	0,4795	82,14

Изъ разсмотрѣнія этой таблицы оказывается, что метамерныя тѣла, хотя представляютъ значительныя разности въ показателяхъ преломленія $\mu\alpha$ и въ плотности d, но зато разности почти нѣтъ въ ихъ преломительныхъ способностяхъ $\frac{n-1}{d}$ и въ ихъ эквивалентахъ преломленія $\frac{n-1}{d}$ P. Но хотя эти разности и не велики, все-таки на столько значительны, что ихъ нельзя приписать однѣмъ ошибкамъ при наблюденіи; онѣ становятся еще значительнѣе, когда наблюдеше производится надъ тѣлами, которыя трудно получить въ чистомъ видѣ, напр. надъ сложными эѳирами. Итакъ, молекулярное сгруппированіе оказываетъ вліяніе на преломительную способность тѣлъ, но вліяніе это почти не можетъ быть опредѣлено.

Что касается полимерныхъ тѣлъ, то ихъ плотность и показатель преломленія возрастаютъ, когда частица становится двойною; но значеніе $\frac{\mu\alpha-1}{d}$ нѣсколько уменьшается при этихъ условіяхъ, откуда слѣдуетъ, что эквиваленты преломленія $\frac{\mu\alpha-1}{d}$P не суть точныя кратныя

однихъ другаго. Кромѣ предъидущихъ наблюденій надъ изомерными тѣлами, Ландольтъ сдѣлалъ другіе опыты, чтобы опредѣлить вліяніе атомическаго строенія на преломительную способность.

Атомическое строеніе смѣсей можетъ быть разсматриваемо, какъ равное нулю, и легко получить смѣси, представляющія тотъ же процентный составъ, какъ данное опредѣленное соединеніе. Въ гомологическихъ рядахъ весьма легко приготовить подобныя смѣси, соединяя два члена ряда, изъ которыхъ одинъ стоитъ выше, а другой ниже того члена, составу котораго хотятъ подражать. Такимъ образомъ, смѣшивая:

одну частицу уксусной кислоты $C^2H^4O^2$	съ одной частицей масляной кислоты $C^4H^8O^2$	получаютъ смѣсь, имѣющую составъ: пропіоновой кислоты $2(C^3H^6O^2)$
двѣ этиловаго спирта $2(C^2H^6O)$	съ одной амиловаго спирта $C^5H^{12}O$	пропиловаго спирта $3(C^3H^8O)$
три метиловаго спирта $3(CH^4O)$	съ одной амиловаго спирта $C^5H^{12}O$	этиловаго спирта $4(C^2H^6O)$
одну этиловаго спирта C^2H^6O	двѣ амиловаго спирта $2C^5H^{12}O$	бутиловаго спирта $3(C^4H^{10}O)$

Ландольтъ приготовилъ также жидкости, которыя представляютъ тотъ же процентный составъ, что глицеринъ, смѣшивая:

одну частицу пропіоновой кислоты $C^3H^6O^2$	+	съ 1 частицей воды H^2O	=	составъ глицерина $C^3H^8O^3$
одну этиловаго спирта C^2H^6O	+	съ одной муравьиной кислоты CH^2O^2	=	$C^3H^8O^3$
одну метиловаго спирта CH^4O	+	съ одной уксусной кислоты $C^2H^4O^2$	=	$C^3H^8O^3$.

Наконецъ, смѣшивая эквивалентныя количества масла горькихъ миндалей и муравьиной кислоты, онъ получилъ жидкость, имѣющую тотъ же процентный составъ, какъ салициловый метилъ, $C^8H^8O^3$.

Результаты его изысканій надъ этими тѣлами находятся въ слѣдующей таблицѣ, гдѣ $\mu\alpha$, $\mu\beta$ и $\mu\gamma$ означаютъ показателей преломленія относительно трехъ чертъ спектра водорода.

НАЗВАНІЯ ТѢЛЪ.	d	$\mu\alpha$	$\mu\beta$	$\mu\gamma$	$\frac{\mu\alpha-1}{d}$	$P\frac{\mu\alpha-1}{d}$
1 част. уксусной кислоты .	1,0514	1,3699	1,3765	1,3802	1,3802	
1 част. масляной кислоты .	0,9810	1,3955	1,4025	1,4065		
Смѣсь	0,9930	1,6351	1,3918	1,3956	0;3878	28,69
Пропіоновая кислота	0,9963	1,3846	1,3913	1,3951	0,3860	28,57
3 част. метиловаго спирта .	0,7964	1,3279	1,3332	1,3362		
1 част. амиловаго спирта .	0,8135	1,4057	1,4128	1,4169		
Смѣсь	0,8038	1,3640	1,3700	1,3735	0,4528	20,38
Этиловый спиртъ	0,8011	1,3605	1,3667	1,3700	0,4501	20,70
2 част. этиловаго спирта . .	0,8011	1,3605	1,3667	1,9700		
1 част. амиловаго спирта. .	0,8135	1,4057	1,4128	1,4169		
Смѣсь	0,8065	1,3822	1,3887	1,3925	0,4738	28,43
Пропиловый спиртъ.	0,8042	1,3794	1,3858	1,3893	0,4717	28,30
1 част. этиловаго спирта . .	0,8011	1,3605	1,3667	1,3700		
2 част. амиловаго спирта. .	0,8135	1,4057	1,4128	1,4169		
Смѣсь	0,8104	1,3961	1,4028	1,4068	0,4837	38,17
Бутиловый спиртъ	0,3074	1,3940	1,4007	1,4045	0,4879	36 11
1 част. пропіоновой кислоты.	0,9963	1,3846	1,3913	1,3951		
1 част. воды.	1,0000	1,3311	1,3371	1,3404		
Смѣсь	1,0220	1,3856	1,3925	1,3964	0,3773	34,71
1 част. этиловаго спирта. .	0,8011	1,3605	1,3667	1,3700		
1 част. муравьиной кислоты.	1,2211	1,3693	1,3764	1,3804		
Смѣсь	0,9602	1,3610	1,3675	1,3710	0,3760	34,59
1 част. метиловаго спирта .	0,7964	1,3279	1,3662	1,3362		
1 част. уксусной кислоты .	1,0514	1,3699	1,3765	1,3802		
Смѣсь	0,9606	1,3594	1,3656	1,3692	0,3741	34,42
Глицеринъ.	1,2615	1,4706	1,4785	1,4328	0,3731	34,32
1 част. бензойнаго альдегида.	1,0474	1,5391	1,5824	1,5775		
1 част. муравьиной кислоты.	1,2211	1,3693	1,3764	1,3804		
Смѣсь	1,0876	1,4900	1,5089	1,5210	0,4505	68,48
Салициловый метилъ	1,1824	1,5302	1,5521	1,5672	0,4484	68,16

Эта таблица показываетъ, что преломительная способность $\frac{n-1}{d}$ и эквивалентъ преломленія $\frac{n-1}{d}$ P почти одни и тѣ же для опредѣленныхъ соединеній и для смѣсей того же состава. Обыкновенно, значеніе $\frac{n-1}{d}$ нѣсколько больше для смѣсей, чѣмъ для соединеній. Между ними нѣтъ полной тождественности, но существуетъ только

большое приближеніе. Итакъ, въ настоящемъ случаѣ, какъ и при изученіи изомѣрныхъ тѣлъ, приходимъ къ заключенію, что молекулярное строеніе оказываетъ вліяніе, но вліяніе весьма незначительное, на преломительную способность.

Гомологическіе ряды.

Бертло первый замѣтилъ измѣненіе, претерпѣваемое преломительной способностію $\left(\frac{n^2-1}{d}\right)$ при переходѣ отъ одного тѣла къ другому въ одномъ и томъ же гомологическомъ ряду. Опыты, на которыхъ онъ основывался, не многочислены; онъ пришелъ однако къ заключенію, что разность на nCH^2 производитъ разность на n 18 въ величинѣ $\frac{Pn^2-1}{n}$. Шрауфъ съ своей стороны пытался доказать, разбирая наблюденія Дельфса, что въ ряду $C^nH^{2n}O^2$, эквивалентъ преломленія $\frac{Pn^2-1}{d}$ какого-нибудь члена равенъ средней эквивалентовъ преломленія двухъ членовъ, равно-удаленныхъ отъ этого средняго члена, изъ которыхъ одинъ стоитъ выше въ ряду, а другой ниже, и что, стало быть въ голомогическихъ рядахъ оптическія свойства перемѣняются по рядамъ. Дэль и Гладстонъ, равнымъ образомъ занимавшіеся этимъ вопросомъ, ограничились замѣчаніемъ что значеніе $\frac{n-1}{d}$ увеличивается по мѣрѣ скопленія CH^2 въ частицахъ.

Ландолтъ, *) въ свою очередь, занялся этимъ вопросомъ и изъ его опытовъ слѣдуетъ:

1) Что вообще увеличеніе числа атомовъ углерода и водорода производитъ возрастаніе показателя преломленія. Но иногда происходитъ обратное. Такъ показатель преломленія бензойнаго этила меньше, чѣмъ таковой бензойнаго метила.

2) Что преломительная способность $\frac{n-1}{d}$ увеличивается съ увеличеніемъ числа CH^2. Но что количества, на которыя увеличивается это значеніе, не равны и слѣдуютъ умаляющейся прогрессіи, такъ что увеличеніе дѣлается все слабѣе по мѣрѣ прибавленія CH^2 къ тѣламъ, все болѣе и болѣе богатымъ углеродомъ и водородомъ.

3) Что эквивалентъ преломленія $\frac{Pn-1}{d}$ увеличивается на количество постоянное, которое равно почти 7,6 на каждое прибавленіе CH^2.

---

*) См. *Poggendorf's Annalen* CXXIII, стр. 606 и 609, таблица IV.

Вмѣсто того, чтобы производить опыты надъ тѣлами, расположенными въ гомологическіе ряды, можно производить ихъ надъ тѣлами, сгруппированными въ ряды, отличительнымъ характеромъ которыхъ будетъ что-нибудь иное, только не прибавленіе nCH^2. Такъ существуютъ тѣла, которыхъ эмпирическія формулы представляютъ постоянныя разности между собою, но которыя обладаютъ различными функціями. Изученіе такихъ тѣлъ позволяетъ иногда опредѣлить, съ большею или меньшею точностью, вліяніе химическаго строенія тѣлъ на свѣтъ. Такъ, въ самомъ дѣлѣ, дознано, что для тѣлъ, имѣющихъ одну и ту же разность въ составѣ, равныя разности въ значеніи $\frac{n-1}{d}$ P получаются только тогда, когда ихъ химическое строеніе одно и то же. Причины, обусловливающія согласованіе или уклоненія въ числахъ, становятся понятны, если прибѣгнемъ къ помощи раціональныхъ формулъ. Такимъ образомъ, эквиваленты преломленія ацетона $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}$ и пропиловаго альдегида $\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\H\end{matrix}\right\}$ разнятся почти на одно количество отъ эквивалента преломленія масляной кислоты, потому что пропиловый альдегидъ и обыкновенный ацетонъ имѣютъ весьма подобное строеніе.

Ландольтъ, кромѣ гомологическихъ, изучалъ еще ряды, состоящіе изъ тѣлъ, формулы которыхъ разнятся на nC, на nH^2 и на nO; при этомъ изученіи, онъ исключалъ тѣла сильно преломляющія, которыя не слѣдуютъ точно однимъ и тѣмъ же законамъ.

Для тѣлъ, разнящихся на nC, плотность и показатель преломленія уменьшаются по мѣрѣ увеличенія числа, на которое слѣдуетъ помножить C; преломительная способность $\frac{n-1}{d}$ не слѣдуетъ какому-нибудь правильному и простому закону, на эквивалентъ преломленія $\frac{Pn-1}{d}$ увеличивается почти на равное количество для каждаго C.

Для тѣлъ, разнящихся на nH^2, плотность, показатель преломленія и преломительная способность $\frac{n-1}{d}$ возрастаютъ постоянно съ увеличеніемъ числа H^2; то же слѣдуетъ сказать и объ эквивалентѣ преломленія $\frac{Pn-1}{d}$.

Наконецъ, каждое увеличеніе на O производитъ увеличеніе плотности и показателя преломленія, уменьшеніе значенія $\frac{n-1}{d}$ и почти правильное увеличеніе значенія $\frac{Pn-1}{d}$.

Полезные результаты можно вывести изъ измѣненія эквивалента

преломленія $\frac{Pn-1}{d}$, который, въ слѣдствіе прибавленія каждаго элемента, увеличивается на опредѣленное количество, зависящее отчасти отъ строенія вещества. Въ самомъ дѣлѣ, мы видѣли, что двѣ группы тѣлъ, разнящихся другъ отъ друга на одно и то же число однородныхъ атомовъ, являютъ почти равныя разности эквивалента преломленія, когда тѣла происходятъ отъ одного и того же типа. Такъ разность эта равняется отъ 5,41 до 5,43 для каждаго прибавленія C, если оба сравниваемыя тѣла одноатомны и происходятъ одно отъ типа воды $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, а другое отъ типа водорода $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, какъ это имѣетъ мѣсто для метиловаго спирта $\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$ и водородистаго ацетила $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$, для этиловаго спирта $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$ и ацетона $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}$.

Разности становятся иными и перемѣняются между 4,75—4,80, когда одно изъ сравниваемыхъ соединеній одноатомно, а другое—двухатомно, какъ напримѣръ молочная кислота $\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ и уксусный ангидридъ $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$, гликоль $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ и пропіоновая кислота $\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\H\end{matrix}\right\}O$.

Эти замѣчанія равнымъ образомъ приложимы къ тѣламъ, которыя разнятся одно отъ другаго не на nC, а на nH^2 или nO, при прибавленіи или убавленіи на одно и то же число разности эквивалентовъ преломленія одноатомныхъ тѣлъ не совсѣмъ однѣ и тѣ же, что разности эквиваяентовъ преломленія тѣлъ многоатомныхъ. Для тѣлъ, сильно преломляющихъ, замѣчаются неправильности, зависящія отъ пертурбаторнаго вліянія разсѣянія, вліянія, которое можно уменьшить, замѣняя найденный показатель преломленія μ показателемъ, выведеннымъ по формулѣ Коши $\mu = \frac{A+B}{\gamma^2}$; впрочемъ, совершенно уничтожить это вліяніе невозможно, такъ какъ формула Коши не совсѣмъ точна.

Показатели преломленія элементовъ.

Такъ какъ эквиваленты преломленія тѣлъ, формулы которыхъ различаются на nC, представляютъ между собою разность въ n(4,75—5,43), и такъ какъ разности, соотвѣтствующія увеличенію числа атомовъ водорода и кислорода, равняются для nH^2 2,66—2,12 и для nO, 3,24—2,45, то положимъ среднимъ числомъ:

Для каждаго C 5,09
„ H^2 . . . 2,40, откуда для H—1,20.
„ O 2,85

Числа 5,09, 1,20 и 2,85 изображаютъ показателей преломленія углерода, водорода и кислорода.

Къ тѣмъ же результатамъ можно придти иначе:

Мы видѣли, что прибавленіе nCH^2 увеличиваетъ эквивалентъ преломленія на n 7,60. Если изъ эквивалента преломленія кислотъ $C^nH^{2n}O^2$, которыя могутъ быть также изображены формулою $C^nH^{2n}+O^2$, вычесть значеніе, соотвѣтствующее n CH^2, то для O^2 останется среднимъ числомъ 6, т. е. для O число 3.

Если, съ другой стороны, изъ эквивалента преломленія спиртовъ $C^nH^{2n+2}O$, вычесть значенія, соотвѣтствующія nCH^2 и O, то останется для значенія H^2—2,6, или 1,30 для значенія H.

Наконецъ, такъ какъ эквивалентъ преломленія CH^2, выведенный изъ наблюденія надъ гомологическими рядами, равняется 7,60, то достаточно вычесть эквивалентъ преломленія H^2, то есть 2,60, чтобы получить таковой углерода = 5. Ландольтъ полагаетъ, что эти послѣднія числа точнѣе, и сообразно этому принимаетъ:

Эквивалентъ преломленія углерода 5,00
„ „ водорода 1,30
„ „ кислорода . . . 3,00.

Любопытно было бы знать, равны ли эквиваленты преломленія этихъ тѣлъ, разсматриваемыхъ въ свободномъ состояніи, предъидущимъ числамъ. Къ несчастію, на имѣющіяся на этотъ счетъ данныя нельзя вполнѣ положиться. Вотъ что извѣстно.

Показатель преломленія алмаза для краснаго луча = 2,434 . . . и плотность этого тѣла = 3,55. Такъ какъ атомный вѣсъ углерода равенъ 12, то изъ этихъ чиселъ имѣемъ:

$$\frac{Pn-1}{d} = \frac{12 \times 2,434 - 1}{3,55} = 4,85.$$

Для водорода показатель преломленія по отношенію къ красному лучу равенъ, по Дюлону, 1,000138, и плотность по Реньо = 0,06927 наконецъ P = 1. Итакъ имѣемъ

$$\frac{Pn-1}{d} = \frac{1 \times 1,000138}{0,06927} = 1,54.$$

Наконецъ для кислорода показатель равенъ 1,000272, плотность 1,10561 и атомный вѣсъ 16, откуда:

$$\frac{Pn-1}{d}=\frac{16\times 1{,}000272}{1{,}10561}=3{,}04.$$

Эти числа весьма близки съ выведенными изъ изученія органическихъ соединеній, и потому въ высшей степени правдоподобно, что эквиваленты преломленія этихъ элементовъ одинаковы какъ въ свободномъ состояніи, такъ и въ соединеніяхъ.

Вычисленіе показателей преломленія тѣлъ, соотвѣтствующихъ формулѣ $C^nH^mO^r$,

при помощи показателей составляющихъ элементовъ.

Уже Грайлихъ, Вайссъ, Гекъ, Шрауфъ и другіе предлагали формулы, которыя позволяютъ вычислить показатель преломленія смѣси жидкостей, когда извѣстенъ процентный составъ по объему и плотность этой смѣси, а равно показатель преломленія каждой изъ входящихъ въ смѣсь жидкости. Біо и Араго предложили слѣдующую формулу для вычисленія показателя преломленія газообразной смѣси:

$$\frac{N^2-1}{D}P=\frac{n^2-1}{d}p+\frac{n_1^2-1}{d_1}p_1\ldots+\frac{n_n^2-1}{d_n}p_n,$$

въ которой N есть показатель преломленія смѣси, D ея плотность, P ея частичный вѣсъ, то есть среднее частичныхъ вѣсовъ составляющихъ, а n, d, p соотвѣтствующія значенія для каждаго изъ составляющихъ.

Чтобы эту формулу приложить къ жидкостямъ, ее слѣдуетъ измѣнить такъ:

$$\frac{N-1}{D}P=\frac{n-1}{d}p+\frac{n_1-1}{d_1}p_1\ldots+\frac{n_n-1}{d_n}p_n.$$

Ландольтъ вычислилъ показатель преломленія различныхъ смѣсей изъ уравненія $N=\frac{1+\frac{n-1}{d}p+\frac{n_1-1}{d_1}p_1}{p+p_1}$. N было взято относительно линіи α спектра водорода. Результаты получались постоянно весьма близкіе къ числамъ, получаемымъ опытнымъ путемъ, какъ это слѣдуетъ изъ нижеписанной таблицы.

НАЗВАНІЕ ТѢЛЪ.	НАБЛЮДЕНІЯ.			Вычисленія
	p	d	μa	μa.
3 част. метиловаго спирта	96	0,7964	1,3279	
1 част. амиловаго спирта	88	0,8135	1,4059	
Смѣсь	184	0,8098	1,3640	1,3644
2 част. этиловаго спирта	92	0,8011	1,3605	
1 част. амиловаго спирта	88	0,8135	1,4057	
Смѣсь	180	0,8065	1,3822	1,3821
1 част. этиловаго спирта	46	0,8011	1,3605	
2 част. амиловаго спирта	176	0,8135	1,4057	
Смѣсь	222	0,8104	1,3961	1,3960
1 част. уксусной кислоты	80	1,0516	1,3706	
1 част. масляной кислоты	88	0,9610	1,3958	
Смѣсь	148	0,9930	1,3850	1,3847
1 част. этиловаго спирта	46	0,8011	1,3605	
1 част. муравьиной кислоты	46	1,2211	1,3698	
Смѣсь	22	0,9602	1,3610	1,3612
1 част. бензойнаго альдегида	106	1,0474	1,5391	
1 част. муравьиной кислоты	46	1,2211	1,3693	
Смѣсь	152	1,0876	1,4900	1,4900

Эти правила, приложимыя къ вычисленію показателя преломленія смѣсей, должны быть приложимы и къ вычисленію показателя преломленія соединеній, какъ это показалъ г. Ландольтъ. Значеніе $\frac{\mu-1}{d}$ какой-нибудь жидкости $C^nH^nO^x$ зависитъ только отъ эмпирической формулы и не зависитъ совсѣмъ или почти совсѣмъ отъ формулы раціональной.

Уравненіе тогда принимаетъ слѣдующій видъ:

$$\frac{N-1}{D}P=\frac{n-1}{d}gm+\frac{n_1-1}{d_1}g_1m_1+\frac{n_2-1}{d_2}g_2m_2+\dots$$

или

$$P=gm+g_1m_1+g_2m_2\dots$$

и д. т.; произведеніе отъ умноженія $\frac{n-1}{d}$ на атомный вѣсъ можетъ быть написано такъ:

$$\frac{N-1}{D}P=R;\ \frac{n-1}{d}g=r;\ \frac{n_1-1}{d_1}g_1=r_1\dots$$

и такъ далѣе.

Если значенія r, r_1, r_2, т. е. эквиваленты преломленія элементовъ, извѣстны, то можно вывести значеніе R соединенія, содержащаго m атомовъ перваго элемента, m_1 атомовъ втораго и m_2 атомовъ третьяго. Въ самомъ дѣлѣ, имѣемъ $R = mr + m_1r_1 + m_2r_2$. А это приводитъ къ тому, что эквивалентъ преломленія смѣси $\frac{N-1}{D}P$ равенъ суммѣ эквивалентовъ преломленія составляющихъ атомовъ, т. е. вычисляется точно такъ же, какъ частичный вѣсъ.

Такъ какъ эквиваленты преломленія, вычисленные съ показателемъ $\mu\alpha$ извѣстны для С, Н и О и равны 5 для С, 1. 3 для Н, и 3 для О, то весьма легко вычислить эквиваленты преломленія жидкостей $C^nH^mO^q$. Такъ, для спирта C^2H^6O, имѣемъ: эквивалентъ преломленія для $C^2H^6O = 2\,(5{,}00) + 6\,(1{,}30) + 1\,(3{,}00) = 20{,}80$, откуда можно вычислить N изъ уравненія $N = 1 + \frac{R}{P-D}$.

Это весьма простое вычисленіе, которое можетъ послужить для приблизительнаго опредѣленія показателя преломленія многихъ органическихъ жидкостей, какъ одно, такъ и многоатомныхъ, не приложимо къ сильно преломляющимъ тѣламъ.

Оптическій анализъ.

Ландольтъ нашелъ, что при помощи эквивалента преломленія $\frac{\mu\alpha-1}{d}$ можно опредѣлить процентный составъ жидкости, состоящій изъ двухъ и даже трехъ элементовъ.

Онъ во-первыхъ замѣтилъ, что значеніе $\frac{n-1}{d}$ остается постояннымъ при уменьшеніи и увеличеніи температуры, такъ какъ n уменьшается одновременно съ d.

Далѣе, онъ показалъ, что отношеніе между преломительной способностью смѣси и таковою ея составляющихъ можетъ быть выражено формулой $\frac{N-1}{D}P = \frac{n-1}{d}p + \frac{n'-1}{d'}p'$, гдѣ p и p' обозначаютъ вѣсъ составляющихъ, выраженный въ частяхъ P, то есть вѣса смѣси, если значеніе $\frac{N-1}{D}$ смѣси опредѣлено при какой-нибудь температуры и если извѣстны $\frac{n-1}{d}$ и $\frac{n'-1}{d'}$. Когда смѣсь содержитъ не болѣе двухъ жидкостей, то легко опредѣлить ихъ количества въ сотыхъ доляхъ, полагая $P = 100$. Въ самомъ дѣлѣ, можно написать 3 уравненія:

1) $$\frac{100\,N-1}{D}=\frac{n-1}{d}p+\frac{n'-1}{d}(100-p),$$

2) $$p=\frac{100\left(\frac{N-1}{D}-\frac{n'-1}{d'}\right)}{\frac{n-1}{d}-\frac{n'-1}{d'}},$$

3) $$p'=100-p.$$

Чтобы провѣрить этотъ способъ, Ландольтъ пользовался слѣдующими наблюденіями. Показатели преломленія были опредѣлены при 20° по отношенію къ красной чертѣ спектра водорода:

Первая смѣсь содержала:	обыкновеннаго спирта	51,1,
	амиловаго спирта.	48,9,
Вторая смѣсь содержала:	этиловаго спирта.	20,7,
	амиловаго спирта.	79,3.

Кромѣ того, для амиловаго спирта $n=1,4057$, $d=0,8135$, и $\frac{n-1}{d}=0,4987$.

Для обыкновеннаго спирта $n=1,3606$; $d=0,8011$ и $\frac{n-1}{d}=0,4501$.

Для первой смѣси $N=1,3822$, $D=0,8065$, и $\frac{N-1}{D}=0,4735$.

Для второй смѣси $N=1,3961$, $D=0,8104$ и $\frac{N-1}{D}=0,4887$.

Эти числа даютъ количество амиловаго спирта, заключавшагося въ обѣихъ смѣсяхъ, изъ уравненій:

$$p=\frac{47,38-45,01}{0,4987-0,4501}=48,8,$$

$$p_1=\frac{48,87-41,01}{0,4987-0,4501}=79,4.$$

Если эти два числа вычесть изъ 100, чтобы получить количество этиловаго спирта, то имѣемъ:

	1-я смѣсь.		2-я смѣсь.	
	составъ по вычисленію	истинный составъ	составъ по вычисленію	истинный составъ
Амиловый спиртъ . . .	48,8	48,9	79,4	79,3,
Этиловый спиртъ . . .	51,2	51,1	20,6	20,7.

Эта аналитическая метода, превосходная для случаевъ, когда смѣсь содержитъ только двѣ жидкости, можетъ быть еще приложена, когда въ смѣсь входятъ три; тогда достаточно опредѣлить одновременно показателя преломленія по отношенію къ нѣсколькимъ чертамъ. Но тогда ошибки при наблюденіи весьма значительны, и результаты анализа перестаютъ быть точными.

Описанный нами методъ анализа, не смотря на ограниченность его приложенія, можетъ оказать значительныя услуги. Пользуясь имъ, надо озаботиться опредѣленіемъ показателя преломленія и плотности при одной и той же температурѣ для одной и той же жидкости. Но показатели преломленія и плотность различныхъ жидкостей могутъ быть взяты при перемѣнныхъ температурахъ, потому что значеніе $\frac{n-1}{d}$ есть постоянное.

Ландольтъ сдѣлалъ цѣлый рядъ опытовъ, имѣвшихъ цѣлью показать вліяніе ошибокъ при наблюденіи на результаты анализа. Онъ опредѣлялъ n и d три раза и при различныхъ температурахъ для смѣси хлороформа и спирта и для каждой изъ этихъ жидкостей, взятыхъ раздѣльно. Онъ получилъ такимъ образомъ для эквивалента преломленія трехъ жидкостей числа перемѣнныя, но довольно близкія; комбинируя эти числа, онъ могъ написать 27 уравненій. Количество спирта, найденное при опредѣленіи средней изъ разультатовъ этихъ 27 уравненій, было равно 13,02, а истинное количество было 13,11; самое большое уклоненіе для спирта было равно 0,26, и самая большая разность между различными анализами была 0,32.

Этотъ аналитическій методъ даетъ тѣмъ болѣе вѣрные результаты, чѣмъ болѣе отдаленныя другъ отъ друга значенія имѣютъ преломительныя способности $\frac{n-1}{d}$ двухъ смѣшиваемыхъ жидкостей; вообще онъ даетъ довольно точные результаты, такъ что разности бываютъ только въ десятыхъ доляхъ; другіе аналитическіе методы не представляютъ большей точности.

Оптическій анализъ былъ приложенъ къ изученію продуктовъ дробной перегонки. Смѣсь изъ 200 грамовъ обыкновеннаго спирта и 200 грамовъ амиловаго спирта была раздѣлена на 7 частей и перегонялась между 130° и 132°; показатели преломленія и плотности чистыхъ жидкостей были:

	n.	d.	$\frac{n-1}{d}$
Для этиловаго спирта.	1,3620	0,7975	0,4539
„ амиловаго спирта.	1,4076	0,8099	0,5033.

Продукты перегонки дали слѣдующіе результаты; вѣса перегнанныхъ количествъ выражены въ сотыхъ доляхъ общаго количества.

Порція	I	II	III	IV	V	VI	VII
Точка кипѣнія . .	80°-90°	90°-100°	100°-110°	110°-120°	120°-130°	130°-131°	131°-132°
Количество собраннаго продукта въ сотыхъ доляхъ .	23,5	22,5	12,5	7,0	9,0	5,5	18
n	1,3680	1,3712	1,3671	1,3871	1,3983	1,4054	1,4075
d	0,8003	0,8020	0,7995	0,8109	0,8060	0,8091	0,8091
$\frac{n-1}{d}$	0,4598	0,4628	0,4729	0,4774	0,4942	0,5011	0,5032
Этиловый спиртъ .	88,1	82,0	61,5	52,4	18,4	4,5	0,2
Амиловый спиртъ.	11,9	18,0	38,5	47,6	81,6	95,5	99,8
	100	100	100	100	100	100	100

Этотъ примѣръ показываетъ, какія услуги можетъ оказать оптическій анализъ при изученіи дробныхъ перегонокъ; онъ можетъ также служить для опредѣленія, въ какихъ количествахъ смѣшиваются двѣ жидкости. Такъ, если взбалтывать воду съ эѳиромъ и затѣмъ раздѣлить два слоя, то найдено, что верхній слой содержитъ 95,19 частей эѳира и 4,1 части воды, между тѣмъ какъ нижній слой заключаетъ 8,2 частей эѳира на 91,8 воды.

Оптическій анализъ можетъ еще служитъ при изученіи диффузіи; можетъ ли онъ быть пригоденъ для изученія растворовъ твердыхъ тѣлъ въ жидкостяхъ? Утвердительно отвѣчать на этотъ вопросъ еще нельзя, но работы г. Гладстона относительно преломительной способности $\frac{n-1}{d}$ каменной соли въ твердомъ видѣ и въ растворѣ, позволяютъ надѣяться что современемъ вопросъ этотъ будетъ рѣшенъ утвердительно.

Оптическій анализъ соединеній.

Формула, служащая для анализированія смѣсей, равнымъ образомъ прилагается и къ соединеніямъ и должна давать тѣмъ болѣе близкіе къ истинѣ результаты, чѣмъ лучше извѣстна преломительная способность элементовъ. Такъ какъ большая часть органическихъ соединеній состоитъ изъ трехъ элементовъ, то необходимо опредѣлить показателей преломленія относительно трехъ чертъ: красной α, зеленой β и фіолетовой γ спектра водорода. Для C, H и O имѣемъ слѣдующія значенія:

	$\frac{n\alpha - 1}{d}$	$\frac{n\beta - 1}{d}$	$\frac{n\gamma - 1}{d}$
C. . . .	0,42205	0,43093	0,43738,
H . . .	1,30160	1,31610	1,31930,
O . . .	0,17280	0,17596	0,17703.

При *помощи этихъ* 9 *постоянныхъ* величинъ и показателей преломленія $N\alpha$, $N\beta$, и $N\gamma$ тѣла, состоящаго изъ углерода, водорода и кислорода, котораго плотность D предполагается извѣстной, можно вычислить процентный составъ этого тѣла. Чтобы дать понятіе о механизмѣ этого вычисленія положимъ сперва: $100\frac{N\alpha - 1}{D} = A$, $100\frac{N\beta - 1}{D} = B$, $100\frac{N\gamma - 1}{D} = C$; кромѣ того назовемъ процентное содержаніе углерода черезъ x, водорода чрезъ y и кислорода черезъ z. Имѣемъ:

$$0{,}42205\,x + 1{,}30160\,y + 0{,}17280\,z = A$$
$$0{,}43003\,x + 1{,}31610\,y + 0{,}17596\,z = B$$
$$0{,}43738\,x + 1{,}31930\,y + 0{,}17703\,z = C,$$

три уравненія, изъ которыхъ можно опредѣлить значенія трехъ неизвѣстныхъ.

Слѣдующіе примѣры покажутъ, какой степенью точности обладаетъ эта аналитическая метода:

Этиловый спиртъ C^2H^6O.— d=0,8011, $n\alpha$=1,36054, $n\beta$=1,36665 $n\gamma$=1,36997; откуда A=45,005, B=45,768, C=46,183; изъ этихъ чисель выводится процентный составъ спирта:

	истинный составъ	найденный составъ
C , ...	52,2	51,9
H	13,0	12,9
O	34,8	36,2
	100	101,2

Амиловый спиртъ. — d = 0,8135, $n\alpha$ = 1,40573, $n\beta$ = 1,41278 $n\gamma$ = 1,41689, откуда A = 49,874, B = 50,741, C = 51,246, откуда наконецъ, для процентнаго состава получаемъ:

	истинный составъ	найденный составъ
C.	68,2	68,0
H	13,6	13,3
O	18,2	21,9
	100,0	103,2

Изъ этихъ примѣровъ видно, что цифры, полученныя для водорода и углерода, довольно точны. Разница велика только для кислорода, и это потому, что преломительная способность этого элемента не довольно извѣстна.

Такъ какъ формула $\frac{N-1}{D}P = \frac{n-1}{d}p + \frac{n_1-1}{d_1}p$ . . . есть только формула интерполяціи, то она можетъ служить только для слабо преломляющихъ тѣлъ.

Еслибъ требовалось анализировать соединенія, состоящія только изъ двухъ элементовъ, то для этого нужно бы знать показатель преломленія для соединенія и для каждаго элемента относительно одной только полосы; въ случаѣ съ H^2O, такъ какъ преломительная способность кислорода $\frac{n-1}{d}$ не недовольно извѣстна, результаты получаются только приблизительные; уравненіе, приводящее къ нимъ, слѣдующее:

$$1{,}30160\,x + 0{,}17280\,(100 - x) = 33{,}111,$$

гдѣ x есть количество водорода. Такимъ образомъ получимъ $x = 14$ процентамъ, вмѣсто 11,11, какъ слѣдовало бы.

Для жидкихъ углеродистыхъ водородовъ получаются болѣе точ ныя цифры.

Такъ для амилена имѣемъ: $D = 0{,}6733$; $N\alpha = 1{,}37061$ и $\frac{N\alpha - 1}{D} = 0{,}55044$. Опредѣляя H изъ уравненія:

$$1{,}30160\,x + 0{,}42205\,(100 - x) = 55{,}044,$$

мы найдемъ

	истинный составъ	найденный
C	85,7	85,4
H	14,3	14,6

Приложеніе оптическаго анализа къ соединеніямъ даетъ результаты тѣмъ болѣе точные, чѣмъ лучше извѣстна преломительная способность элементовъ. Но такъ какъ эти преломительныя способности въ настоящее время извѣстны только приблизительно, то ясно, что этотъ методъ анализа покуда только теоретическій. Но кромѣ того что онъ можетъ современемъ стать практическимъ, его теоретическая возможность указываетъ на важность отношеній между преломительной способностью и составомъ тѣлъ.

ИСТОРІЯ СИНТЕЗА

Органическихъ соединеній.

Въ химіи издавна отличаютъ анализъ отъ синтеза. При помощи анализа, данное тѣло превращаютъ (возстановляютъ) въ его элементы; при синтезѣ, напротивъ, по даннымъ элементамъ возсоздаютъ тѣло.

До послѣдняго двадцатипятилѣтія органическая химія обладала только первымъ изъ этихъ методовъ изслѣдованія. Тѣла разлагали на составныя части, подвергая ихъ дѣйствію различныхъ агентовъ, и отъ сложнаго соединенія доходили такимъ образомъ до его элементовъ, черезъ посредство множества болѣе простыхъ промежуточныхъ соединеній; но при помощи этихъ новыхъ соединеній или при помощи элементовъ, не умѣли восходить до тѣлъ, послужившаго исходной точкой. Другими словами, синтезъ не существовалъ.

Но въ послѣднюю четверть столѣтія, органическая химія овладѣла этимъ, недостовавшимъ ей, синтетическимъ методомъ. Въ этой главѣ мы намѣрены изложить исторію различныхъ способовъ, употребляемыхъ для осуществленія этого важнаго дѣла. Но прежде чѣмъ приступимъ къ изложенію, первоначально необходимо точно опредѣлить значеніе, которое должно соединять со словомъ синтезъ.

Какъ мы уже сказали, синтезъ противоположенъ анализу. При анализѣ, соединеніе разлагаютъ на его элементы, или по крайней мѣрѣ превращаютъ его въ другія, болѣе простыя соединенія; при синтезѣ, прямо образуютъ тѣло изъ его элементовъ, или, по меньшей мѣрѣ, при помощи другихъ соединеній менѣе сложныхъ, чѣмъ то, которое требуется получить. Словомъ, при анализѣ сложеніе частицы упрощается, при синтезѣ частица усложняется.

Но если слово „синтезъ“ принимать въ такомъ обширномъ значеніи, то, чтобъ изложить исторію синтеза въ органической химіи по-

требовалось бы написать не главу, а цѣлую книгу; а потому ограничимъ нѣсколько значеніе этого слова.

Въ самомъ дѣлѣ, если станемъ разсматривать различныя реакціи, при которыхъ происходитъ частичное усложненіе тѣлъ, то увидимъ что при этомъ представляется множество различныхъ случаевъ; слѣдующіе примѣры уяснятъ это.

Если спиртъ подвергнуть дѣйствію сѣрной кислоты, то получается эѳиръ; спиртъ соотвѣтствуетъ формулѣ C^2H^6O, а эѳиръ формулѣ — $C^4H^{10}O$.

Точно также, если дѣйствовать уксусной кислотой на этиламинъ, то получается уксусный этиламинъ, котораго эмпирическая формула— $C^4H^{11}NO^2$, между тѣмъ какъ формула уксусной кислоты есть: $C^2H^4O^2$ и этиламина C^2H^7N.

При образованіи уксуснаго этиламина, а равно при образованіи эѳира, получается соединеніе, частица котораго болѣе сложна, чѣмъ частица тѣлъ производящихъ; другими словами, происходитъ синтезъ, если этому слову придать обширное, указанное выше, значеніе.

Но если эти образовавшіяся новыя тѣла подвергнемъ энергическимъ реакціямъ и изучимъ получающіеся при этомъ продукты, то увидимъ, что эти продукты суть тѣ же, которые получаются, если подвергнуть тѣмъ же реакціямъ не синтетически-образовавшіяся соединенія, но тѣла ихъ производящія.

Напримѣръ, при дѣйствіи уксусной кислоты на спиртъ получается уксусный этилъ и вода, и тотъ же уксусный этилъ и вода образуются, если на уксусную кислоту дѣйствовать эѳиромъ.

$$\underset{\text{спиртъ}}{C^2H^6O} + \underset{\text{уксусная кислота.}}{C^2H^4O^2} = \underset{\text{уксусный этилъ.}}{C^4H^8O^2} + \underset{\text{вода.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{эѳиръ.}}{C^4H^{10}O} + \underset{\text{уксусная кислота.}}{2C^2H^4O^2} = \underset{\text{уксусный этилъ.}}{2C^4H^8O^2} + \underset{\text{вода.}}{H^2O}$$

Подобные же факты наблюдаются и надъ уксуснымъ этиламиномъ.

Кажется, будто въ эѳирѣ, какъ и въ уксусномъ этиламинѣ, радикалы, которые соединяются для образованія частицы, болѣе сложной, чѣмъ первоначальныя частицы, остаются въ состояніи нѣкоторой взаимной независимости и снова отдѣляются другъ отъ друга, подъ вліяніемъ энергическихъ реактивовъ.

Предположимъ теперь, что на фенолъ дѣйствуютъ одновременно натріемъ и угольнымъ ангидритомъ; при этомъ получается салицилово-

натріевая соль; въ этомъ случаѣ также осуществленъ синтезъ, такъ какъ исходя отъ фенола C^6H^6O получили салициловую кислоту $C^7H^6O^3$.

Этотъ синтезъ весьма отличается отъ предъидущихъ. Въ самомъ дѣлѣ, хотя въ нѣкоторыхъ случаяхъ, подъ вліяніемъ энергическихъ средствъ, салициловая кислота можетъ распасться на фенолъ и угольный ангидритъ, но въ большомъ числѣ реакцій эта кислота образуетъ продукты совершенно отличные отъ тѣхъ, которые можно приготовить при помощи угольнаго ангидрита или фенола; въ самомъ дѣлѣ, частицы этихъ производныхъ будутъ почти столь же сложны, какъ самой салициловой кислоты.

Ясно, что между двумя родами разсмотрѣнныхъ нами синтезовъ существуетъ огромная разница. Такъ, соглашаясь, что реакціи перваго рода въ сущности синтетическія, мы полагаемъ, что названіе синтеза слѣдуетъ сохранить исключительно для образованія вещества болѣе сложнаго, чѣмъ его производители, и способнаго всецѣло входить въ реакціи, образуя тѣла, частицы которыхъ усложнены почти въ той же степени, какъ и его частица. Въ случаѣ, когда тѣло получено при помощи элементовъ или при помощи другаго тѣла, приготовленнаго изъ элементовъ, говорятъ, что оно получено при помощи полнаго синтеза.

Однимъ изъ первыхъ фактовъ синтеза въ органической химіи обязаны Велеру. Этотъ химикъ открылъ около 1828 года способъ, позволявшій приготовить мочевину при помощи элементовъ. Извѣстно, что мочевина, хотя не представляетъ вовсе свойствъ ціановыхъ солей, имѣетъ составъ ціаново-аммоніачной соли. Велеръ показалъ, что если кипятить растворъ сѣрно-аммоніачной соли вмѣстѣ съ растворомъ ціаново-каліевой соли и выпарить жидкость досуха, то остатокъ, при обработываніи спиртомъ, уступаетъ ему мочевину, которую можно получить въ кристалическомъ видѣ, давъ жидкости выпариваться на волѣ; въ этомъ случаѣ очевидно образуется ціаново-аммоніачная соль, которая затѣмъ преобразуется въ свой изомеръ, мочевину.

$$2\left[\left.\begin{matrix}(CO)''\\ K\end{matrix}\right\}N\right] + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ (NH^4)^2\end{matrix}\right\}O = 2\left[\left.\begin{matrix}(CO)''\\ H^4\end{matrix}\right\}N^2\right] + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\ K^2\end{matrix}\right\}O^2$$

ціаново-каліевая соль. — сѣрно-аммоніева соль. — мочевина. — сѣрно-каліевая соль.

Немного позже, около 1845 г., Кольбе сдѣлалъ опытъ, весьма плодотворный синтетическими результатами; онъ заставилъ сухой хлоръ дѣйствовать на сѣрнистый углеродъ, и ему удалось замѣстить сѣру этого послѣдняго соединенія хлоромъ и такимъ образомъ получить хлорный углеродъ CCl^4.

$$CS^2 + 4Cl^2 = CCl^4 + 2SCl^2.$$

сѣрнистый углеродъ. — хлоръ. — четырех-хлористый углеродъ. — хлористая сѣра.

Въ томъ же году тому же химику удалось приготовить трехлоро-уксусную кислоту, дѣйствуя одновременно хлоромъ и водою на дву-хлористый углеродъ C^2Cl^4. Эта реакція совершается въ двухъ фазахъ; въ первой, хлористый углеродъ превращается въ трехлористое соединеніе, а во второй это послѣднее тѣло превращается въ кислоты: хлористо-водородную и трехлоро-уксусную.

Первая фаза.

$$C^2Cl^4 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = C^2Cl^6.$$

хлористый углеродъ. — хлоръ. — трехлористый углеродъ.

Вторая фаза.

$$C^2Cl^6 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^2Cl^3O\\H\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

трехлористый углеродъ. — вода. — трехлоро-уксусная кислота. — хлористо-водородная кислота.

Такъ какъ, кромѣ того, четыре-хлористый углеродъ CCl^4 образуетъ хлористый углеродъ C^2Cl^4, если его пары пропускать черезъ до красна накаленную трубку

$$2CCl^4 = Cl^4 + C^2Cl^4$$

четыреххлористый углеродъ. — хлоръ. — хлористый углеродъ.

то былъ сдѣланъ полной синтезъ трехлоро-уксусной кислоты.

Наконецъ, въ томъ же 1845 г., г. Мельсенсъ открылъ, что водородъ, отдѣляющійся при помощи натрія, въ моментъ своего выдѣленія, имѣетъ свойство замѣщать хлоръ хлористыхъ производныхъ органическихъ соединеній, и при помощи этой реакціи, которую онъ назвалъ обратнымъ замѣщеніемъ, ему удалось трехлоро-уксусную кислоту превратить въ уксусн

$$\left.\begin{matrix}C^2Cl^3O\\H\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

ТРИХЛОРОУКСУСНАЯ КИСЛОТА. ВОДОРОДЪ. ХЛОРИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА. УКСУСНАЯ КИСЛОТА.

Около того же времени, Кольбе, дѣйствуя на сѣрнистый углеродъ, уже не сухимъ, а влажнымъ хлоромъ, получилъ тѣло, называемое хлорангидритомъ трихлоро-метилъ-сѣрнистой кислоты и которое соотвѣтствуетъ формулѣ CCl^4SO^2. Это тѣло, при дѣйствіи кали, замѣняетъ одинъ атомъ хлора на гидроксилъ OH и образуетъ трихлорометилъ-сѣрнистую кислоту CCl^3HSO^3. Наконецъ, эта кислота, подъ вліяніемъ водорода, въ моментъ его выдѣленія при помощи электрическаго столба, образуетъ кислоты: двухлоро-метилъ-сѣрнистую $CCl^2H^2SO^3$, хлоро-метилъ-сѣрнистую $CClH^3SO^3$ и метилъ-сѣрнистую CH^4SO^3.

Такимъ образомъ, въ концѣ 1845 г. можно уже было получить при помощи синтеза хлористый углеродъ, уксусную кислоту и цѣлый рядъ вышеназванныхъ кислотъ. Прибавимъ еще, что имѣя уксусную кислоту, можно приготовить болотный газъ, перегоняя уксусно-натріевую соль съ натріевой известью. Но все-таки это приготовленіе было весьма косвенное. Въ 1846 г. Мельзенсъ получилъ синтетически болотный газъ, подвергая четыреххлористый углеродъ обратному замѣщенію.

$$CCl^4 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + CH^4$$

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОДЪ. ВОДОРОДЪ. ХЛОРИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА. БОЛОТНЫЙ ГАЗЪ.

Съ 1846 г. до 1850 г. синтезъ не сдѣлалъ никакихъ успѣховъ, но при помощи цѣлаго ряда опытовъ, начатыхъ въ 1850 г. и оконченныхъ въ 1851 г., Франкланду удалось приготовить метилъ $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}$ и этилъ $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$ при помощи соотвѣтствующихъ спиртовъ. Для этого, онъ дѣйствовалъ цинкомъ на іодангидриды кислоты этихъ спиртовъ. Реакція совершается въ двухъ фазахъ; въ первой образуется іодистый цинкъ, а также соединеніе этого металла съ этиломъ или метиломъ; во второй это метало-органическое соединеніе дѣйствуетъ на вторую частицу употребленнаго эѳира іодангидрида и образуетъ вышеназванные углеродистые водороды.

Первая фаза.

$$2\left(\begin{matrix}CH^3\\J\end{matrix}\right) + 2Zn'' = ZnI^2 + Zn''\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

іодистый метилъ. цинкъ. іодистый цинкъ. цинкъ-метилъ.

Вторая фаза.

$$Zn''\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} + 2\left(\begin{matrix}CH^3\\J\end{matrix}\right) = Zn''I^2 + 2\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right)$$

цинкъ-метилъ. іодистый метилъ. іодистый цинкъ. метилъ.

Въ то время, какъ онъ былъ открытъ, этотъ фактъ не считался за синтезъ. Въ то время полученнымъ углеродистымъ водородамъ давали половинныя противъ тѣхъ формулъ, какими мы изображаемъ ихъ нынѣ, и полагали, что уединили радикалы CH^3 и C^2H^5, заключающіеся въ іодистыхъ соединеніяхъ метила и этила. Герaръ, правда, почти тотчасъ показалъ, что необходимо удвоить эти формулы, но, удваивая формулы онъ разсматривалъ эти тѣла за анологичныя водороду; онъ полагалъ, что ихъ частица заключаетъ дважды одинъ и тотъ же радикалъ въ нѣкоторомъ состояніи взаимной независимости. Отсюда слѣдовало, что для Герара и другихъ современныхъ ему химиковъ фактъ открытый Франкландомъ, казался аналогичнымъ тому, который имѣетъ мѣсто при образованіи сложныхъ эѳировъ и которому мы отказываемъ въ названіи синтеза, принимая это слово въ ограниченномъ значеніи. Мнѣніе это, установившееся со времени открытія Франкланда, сохранилось до 1864 г., когда Шорлеммеру, дѣйствуя хлоромъ на свободный метилъ, удалось замѣстить атомъ водорода атомомъ этого металлоида,

$$C^2H^6 + Cl^2 = HCl + C^2H^5Cl$$

метилъ. хлоръ. хлористо-водородная кислота. хлористый этилъ.

и превратить такимъ образомъ въ хлористый этилъ, при помощи котораго онъ могъ приготовить обыкновенный спиртъ.

Итакъ, исходя отъ метила, который добывается при помощи древеснаго спирта CH^4O, получаютъ спиртъ C^2H^6O и этимъ совершаютъ настоящій синтезъ.

И теперь есть химики, которые полагаютъ, что свободный метилъ и этилъ содержатъ двѣ независимыя группы, и что эти двѣ группы, подъ вліяніемъ хлора, только соединяются болѣе тѣснымъ образомъ.

Какъ бы то ни было, но во всякомъ синтезѣ мы должны принять во вниманіе точку исхода и точку достиженія, и назвать поэтому реакцію Франкланда синтетической. Ибо, если она и не такова сама по себѣ, то она позволяетъ осуществить синтезъ, дѣйствуя хлоромъ на полученный продуктъ.

Реакція Франкланда особенно важна по причинѣ своей общности. Въ самомъ дѣлѣ, этотъ химикъ, по описанному нами способу, получилъ не только метилъ и этилъ, но также радикалы другихъ спиртовъ, какъ напр. амилъ, а Шорлеммеръ показалъ, съ другой стороны, что всѣ эти радикалы могутъ дать мѣсто тѣмъ же явленіямъ, какъ метилъ.

Итакъ, ясно, что если исходя отъ метиловаго спирта можно дойти до этиловаго, то при помощи этого послѣдняго можно приготовить этилъ C^4H^{10}, и слѣдовательно бутиловый спиртъ $C^4H^{10}O$; затѣмъ при помощи послѣдняго бутилъ C^8H^{18} и октиловый спиртъ C^8H^{18} и т. д.

И такъ, при помощи этой реакціи, возвышаются въ голомогическомъ ряду, всѣхъ членовъ котораго однако получить нельзя. Въ самомъ, дѣлѣ послѣдовательный рядъ спиртовъ такой: CH^4O, C^2H^6O, C^3H^8O, $C^4H^{10}O$, $C^5H^{12}O$, $C^6H^{14}O$, $C^7H^{16}O$, $C^8H^{18}O$ ... $C^nH^{2n+2}O$; рядъ же спиртовъ, которые могутъ быть получены синтетически: обыкновенный спиртъ C^2H^6O, бутиловый спиртъ $C^4H^{10}O$ и окиловый спиртъ $C^8H^{18}O$; такимъ образомъ оставались бы промежуточные спирты, которыхъ нельзя получить синтетически: C^3H^8O, $C^5H^{12}O$, $C^6H^{14}O$ и $C^7H^{16}O$ Посчастію, въ 1855 г., въ дополненіе открытію Франкланда, г. Вюртцу удалось приготовить цѣлый рядъ аналогичныхъ углеродистыхъ водородовъ, вслѣдствіе чего разсматриваемый нами синтетическій способъ сдѣлался совершенно общимъ. Вюртцъ назвалъ полученные имъ промежуточные углеродистые водороды смѣшанными радикалами. Онъ добылъ ихъ, дѣйствуя натріемъ на смѣсь іодангидрида одного спирта (простаго эфира) съ іодъ-ангидридомъ другаго спирта. Такимъ образомъ, онъ получилъ напримѣръ метилъ-этилъ $\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\} = C^3H^8$, промежуточный между метиломъ C^2H^6 и этиломъ C^4H^{10}.

$$\underset{\text{натрій.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{юдистый этилъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{юдистый метилъ.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{этилъ-метилъ.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^5\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{юдистый натрій.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Na\\I\end{matrix}\right\}\right)}$$

Итакъ, имѣя хлористый метилъ можно приготовить гомологическія углеродистые водороды C^2H^6, C^3H^8 .... C^nH^{2n+2} и при помощи этихъ послѣднихъ соотвѣтствующіе спирты C^2H^6O, C^3H^8O ...

$C^nH^{2n+2}O$. Стало быть, вслѣдствіе синтетическаго приготовленія хлористаго метила всѣ синтезы, о которыхъ идетъ рѣчь, становятся полными синтезами.

Издавна было извѣстно, что болотный газъ, если на него дѣйствовать хлоромъ, замѣняетъ атомъ водорода на атомъ хлора; при этихъ условіяхъ образуется соединеніе CH^3Cl, тождественное или изомерное съ хлористымъ метиломъ. Показать, что эти два тѣла тождественны, или что, по крайней мѣрѣ, подъ вліяніемъ энергическихъ реактивовъ, они образуютъ тѣ же продукты разложенія, значило доказать, что рядъ синтезовъ, о которыхъ мы говорили, суть полные синтезы. Г. Бертло показалъ это. Въ 1855 г., этому химику удалось, въ самомъ дѣлѣ, превратить однохлористое производное болотнаго газа въ уксусный метилъ при помощи уксусно-серебряной соли, и омылить затѣмъ такимъ образомъ полученный сложный эѳиръ; это былъ тотъ же способъ, по которому Шорлеммеръ впослѣдствіи превратилъ метилъ въ спиртъ.

$$\underset{\text{хлористое производное болотнаго газа}}{CH^3Cl} + \underset{\text{уксусно-серебряная соль}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{хлористое серебро}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{уксусный метилъ}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{уксусный метилъ}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{гидратъ калія}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{уксуснокаліевая соль}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{метиловый спиртъ}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Замѣтимъ теперь, что каждому спирту соотвѣтствуетъ кислота, происходящая отъ него въ слѣдствіе вступленія O на мѣсто H^2, и альдегидъ, происходящій черезъ чистое и простое выдѣленіе H^2. Припомнимъ, что при помощи спирта можно получить цѣлый рядъ тѣлъ, каковы: эѳиры простые, сложные эѳиры, собственно эѳиры и т. д., и мы убѣдимся, что описанный нами способъ доставляетъ средство осуществить синтезъ огромнаго числа соединеній, принадлежащихъ къ ряду жирныхъ кислотъ. Эти соединенія, впрочемъ, не суть единственныя, которыя можно получить такимъ образомъ, такъ какъ этотъ способъ недавно распространенъ на ароматическій рядъ.

Въ теченіе 1864—65 гг., гг. Фитигъ и Толленсъ въ самомъ дѣлѣ получили синтетически гомологи, уже извѣстные, бензина, то есть толуэнъ C^7H^8, ксиленъ C^8H^{10} и т. д.; далѣе, они получили новые углеродистые водороды того же ряда, между прочимъ изомеръ ксилена. Способъ этихъ химиковъ тотъ же самый, по которому г. Вюртцъ приготовилъ смѣшанные радикалы; онъ состоитъ въ томъ, что бро-

мистое производное бензина или толуэна заставляютъ дѣйствовать на іодистый этилъ, метилъ или амилъ, въ присутствіи натрія. Натрій соединяется съ бромомъ или іодомъ, а два остатка соединяются и образуютъ новый углеродистый водородъ.

$$C^6H^5Br + CH^3Br + Na^2 = 2NaBr + C^7H^8$$

бромистое производное бензина, бромистый метилъ, натрій, бромистый натрій, толуэнъ.

Гг. Фиттигъ и Толленсъ замѣтили, что не все равно, дѣйствовать ли бромистымъ этиломъ на однобромистое производное бензина, или бромистымъ метиломъ на однобромистое производное толуэна; въ самомъ дѣлѣ, въ этихъ двухъ случаяхъ получаются два тѣла изомерныя, но не тождественныя.

Углеродистые водороды, гомологи бензина, исполняютъ въ ароматическомъ ряду ту же функцію, что болотный газъ и его гомологи въ ряду жирныхъ кислотъ, и тѣ же способы, по которымъ эти послѣдніе могутъ быть превращены въ соотвѣтствующіе спирты, позволяютъ при помощи первыхъ получить настоящія спирты ароматическаго ряда.

Опытъ былъ сдѣланъ надъ толуэномъ, который г. Каницаро превратилъ въ бензиловый спиртъ. Для этого онъ подвергнулъ толуэнъ дѣйствію хлора и затѣмъ однохлористое производное толуэна кипятилъ съ спиртовымъ растворомъ уксуснокаліевой соли, и, наконецъ, обмыливалъ уксусный бензилъ, полученный при этой послѣдней реакціи.

1) $$C^7H^8 + Cl^2 = C^7H^7Cl + HCl$$

толуэнъ, хлоръ, однохлористое производное толуэна, хлористо-водородная кислота.

2) $$C^7H^7Cl + \left.\begin{matrix}C^2H^3O \\ K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K \\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O \\ C^7H^7\end{matrix}\right\}O$$

однохлористое производное толуэна, уксуснокаліевая соль, хлористый калій, уксусный бензилъ.

3) $$\left.\begin{matrix}C^2H^3O \\ C^7H^7\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O \\ K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^7H^7 \\ H\end{matrix}\right\}O$$

уксусный бензилъ, гидратъ калія, уксусно-каліевая соль, бензиловый спиртъ.

Всѣ эти синтезы суть настоящіе, полные синтезы; въ самомъ дѣлѣ, они исходятъ отъ бензина, какъ отъ точки исхода, и г. Бертло

въ 1858 г. замѣтилъ, что этотъ углеродистый водородъ образуется одновроменно съ нафталиномъ и нѣкоторыми другими веществами, если струю паровъ спирта пропускать черезъ нагрѣтую до-красна фарфоровую трубку. Такъ какъ спиртъ можно получить при помощи полнаго синтеза, то можно равнымъ образомъ разсматривать бензинъ и его производныя за полученные при помощи полнаго синтеза.

Въ 1858 г., г. Бертло удалось приготовить синтетическимъ путемъ болотный газъ и нѣкоторые другіе болѣе сложные углеродистые водороды. Его способъ былъ менѣе изященъ, чѣмъ открытые послѣ того, но, за исключеніемъ для болотнаго газа, который уже былъ приготовленъ при помощи хлористаго углерода, способъ этотъ, въ замѣнъ изящности, имѣлъ достоинство новизны. Г. Бертло исполнилъ эти синтезы по тремъ различнымъ манерамъ.

1) Онъ въ продолженіе нѣсколькихъ дней нагрѣвалъ при 100° шары, содержавшіе окись углерода и ѣдкій кали; эти два тѣла соединились и образовали муравьинокаліевую соль, откуда можно было извлечь муравьиную кислоту.

$$CO + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O$$

окись углерода. — гидратъ калія. — муравьино-каліевая соль.

Если муравьиную кислоту превратить въ пары и направить черезъ до-красна накаленную трубку, то происходитъ весьма сложная реакція, при которой образуются болотный газъ и этиленъ, которые такимъ образомъ получаются синтетически.

Дѣйствуя этиленомъ на сѣрную кислоту (при чемъ слѣдуетъ сильно встряхивать приборъ), г. Бертло удалось прямо соединить эти два тѣла и такимъ образомъ получить сульфовинную кислоту. Эта послѣдняя, при помощи перегонки съ водою, образуетъ спиртъ.

$$C^2H^4 + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

этиленъ. — сѣрная кислота. — сульфовинная кислота.

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$$

сульфовинная кислота. — вода. — сѣрная кислота. — спиртъ.

Этотъ спиртъ, будучи совершенно тождественъ съ обыкновеннымъ спиртомъ, легко можетъ быть превращенъ въ уксусную кислоту. Г. Бертло замѣтилъ, что уксусная кислота, проходя черезъ до красна нагрѣтую трубку, превращается въ большое число углеродистыхъ водородовъ, между которыми находятся болотный газъ CH^4, этиленъ C^2H^4, пропиленъ C^3H^6, бутиленъ C^4H^8 и амиленъ C^5H^{10}; стало быть всѣ они получены при помощи полнаго синтеза.

2) Если смѣсь сѣрнистаго водорода и сѣрнистаго углерода въ парахъ направить на нагрѣтую до красна мѣдь, то этотъ металлъ соединяется съ сѣрою, а водородъ и углеродъ, встрѣчаясь въ моментъ выдѣленія, вступаютъ въ соединеніе, при чемъ имѣетъ мѣсто образованіе углеродистыхъ водородовъ, уже полученныхъ по предъидущему способу.

3) Г. Бертло удалось также произвести переходъ отъ углеродистыхъ водородовъ ряда этилена къ таковымъ же соединеніямъ ряда болотнаго газа. Для этого, онъ соединяетъ этиленъ или его гомологи съ бромомъ, что не представляетъ никакой трудности, и затѣмъ бромистое соединеніе нагрѣваетъ съ водою и іодистымъ каліемъ въ трубкѣ, запаянной на лампѣ, при 200°. При этихъ условіяхъ, бромистое соединеніе разлагается и, между тѣмъ, какъ возраждается одна часть первоначальнаго углеродистаго водорода, другая часть соединяется съ 2 атомами водорода, происходящими отъ болѣе полнаго разложенія третьей части массы, и образуется искомый углеродистый водородъ.

$$\underset{\text{этиленъ.}}{C^2H^{4\prime\prime}} + \underset{\text{водородъ.}}{H^2} = \underset{\text{водородистый этилъ.}}{C^2H^6}$$

$$\underset{\text{амиленъ.}}{C^5H^{10\prime\prime}} + \underset{\text{водородъ.}}{H^2} = \underset{\text{водородистый амилъ.}}{C^5H^{12}}$$

4) Наконецъ, г. Бертло нашелъ, что подъ вліяніемъ сильнаго электрическаго тока, чистый углеродъ соединяется съ водородомъ и образуетъ ацетиленъ C^2H^2, газъ, который съ аммоніачнымъ растворомъ хлористой мѣди, даетъ осадокъ, откуда его можно уединить въ чистомъ видѣ, при помощи хлористоводородной кислоты. Если вмѣсто хлористо-водородной кислоты, на этотъ осадокъ дѣйствовать водородомъ (in statu nascenti), получаемымъ въ слѣдствіе дѣйствія цинка на аммоніакъ, при 40°, то ацетиленъ соединяется съ двумя атомами водорода и такимъ образомъ получается этиленъ, который, въ свою очередь, можетъ, какъ мы видѣли, превратиться въ водородистый этилъ.

$$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4$$

ацетиленъ. водородъ. этиленъ.

Г. Бертло, получивъ метиловый спиртъ при помощи болотнаго газа и приготовивъ гомологи этилена до амилена, этимъ самимъ осуществилъ синтезъ соотвѣтствующихъ спиртовъ. Однако, такъ какъ этиленъ и его гомологи не могутъ превращаться въ насыщенные углеродистые водороды безъ большой потери продукта, то г. Бертло хотѣлось прямо превратить эти углеродистые водороды въ спирты, не переходя черезъ соотвѣтствующія имъ насыщенныя тѣла. Какъ мы видѣли, это вполнѣ удалось ему для этилена и пропилена, при помощи сѣрной кислоты; но способъ этотъ не далъ удачныхъ результатовъ для бутилена и амилена.

Тогда г. Бертло поступилъ иначе; онъ сталъ нагрѣвать съ крѣпкими кислотами: хлористо или бромисто-водородной углеродистый водородъ, который желалъ превратить въ спиртъ. При этихъ условіяхъ образуется бромисто-водородный эѳиръ, при помощи котораго можно уже легко получить соотвѣтствующій спиртъ; въ самомъ дѣлѣ, для этого достаточно подвергнуть этотъ эѳиръ дѣйствію уксусно-серебряной соли, и получающійся при этой послѣдней реакціи уксусный эѳиръ обмылить кали.

1) $$C^2H^{4\prime\prime} + \left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\} = C^2H^5I$$

этиленъ. іодисто-водородная кислота. іодистый этилъ.

2) $$C^2H^5I + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

іодистый этилъ. уксусносеребряная соль. іодистое серебро. уксусный этилъ.

3) $$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\O\end{matrix}\right\}O$$

уксусный этилъ. кали. уксусно-калиева соль. спиртъ.

Провѣривъ, въ случаѣ этилена, тождественность спирта, полученнаго по этому способу, съ спиртомъ, получаемымъ при помощи броженія, и показавъ, кромѣ того, что бутиленъ и амиленъ соединяются съ іодистоводородной кислотой точно такъ же, какъ этиленъ и пропиленъ, г. Бертло заключилъ, по аналогіи, что бутиловый и амиловый спирты, приготовленные по его способу, тождественны съ спиртами, получаемыми при посредствѣ броженія, но не провѣрилъ этого факта;

г. Вюртцъ показалъ, въ 1862 г., что амиловый спиртъ, приготовленный по способу г. Бертло, есть просто изомеръ обыкновеннаго амиловаго спирта, почему г. Вюртцъ и назвалъ первое изъ этихъ тѣлъ амиловымъ псевдо-спиртомъ.

До сихъ поръ, при всѣхъ разсмотрѣнныхъ нами синтезахъ, точкою исхода служило постоянно образованіе углеродистыхъ водородовъ, при помощи которыхъ затѣмъ получаются спирты, альдегиды, кислоты, эѳиры, сложные аммоніаки и т. д.

Однако, можно и иначе восходитъ въ гомологическомъ ряду. Напримѣръ, отъ какого-нибудь члена одного ряда можно перейти къ кислотѣ высшаго ряда. Далѣе, при помощи этой кислоты приготовить гомологъ тѣла, которое послужило точкой исхода; затѣмъ, принять это новое тѣло за точку исхода и получить третій рядъ, гомологическій двумъ первымъ, и такъ далѣе.

Обыкновенно исходятъ отъ спиртовъ. Напримѣръ, исходя отъ метиловаго спирта нужно приготовить уксусную кислоту, которая въ избранномъ случаѣ есть кислота ряда высшаго, затѣмъ отъ уксусной кислоты перейти къ этиловому спирту, гомологу метиловаго, въ третьихъ, можно отъ этиловаго спирта перейти къ пропіоновой кислотѣ и, слѣдовательно, къ пропиловому спирту, и такъ далѣе.

Уже давно опыты г. Пелуза показали, что подъ вліяніемъ уступающихъ свою воду средствъ, ціанистоводородная кислота поглощаетъ двѣ частицы воды и превращается въ муравьино-аммоніачную соль, или же въ продукты разложенія этой соли употребленными реактивами. Такимъ образомъ, при употребленіи кали образуются муравьинокаліевая каль и аммоніакъ.

$$\underset{\text{ціанисто-водородная.}}{CNH} + \underset{\text{вода.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)} = \underset{\text{муравьино-аммоніачная соль.}}{\begin{matrix}CHO\\(NH^4)\end{matrix}\Big\}O}$$

Позже, въ 1847 г., гг. Дюма, Малагути и Лебланъ открыли, что происходитъ реакція, тождественная предъидущей, если ціанистоводородную кислоту замѣнить ціанисто-водородными эѳирами ряда $(C^nH^{2n+1})CN$. Въ самомъ дѣлѣ, эти эѳиры, подъ вліяніемъ щелочей, соединяются съ элементами воды и образуютъ одновременно аммоніакъ и щелочную соль кислоты ряда $C^nH^{2n}O^2$. Такимъ образомъ, исходя отъ ціанистаго метила, получаютъ уксусную кислоту, а исходя отъ ціанистаго этила—пропіоновую кислоту.

$$1)\quad C\begin{cases}CH^3\\N'''\end{cases} + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O = C\begin{cases}CH^3\\O\\OK\end{cases} + N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

ціанистый метилъ. ѣдкое кали. вода. уксусно-калиевая соль. аммоніакъ.

$$2)\quad C\begin{cases}C^2H^5\\N'''\end{cases} + \begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O = C\begin{cases}C^2H^5\\O\\OK\end{cases} + N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

ціанистый этилъ. ѣдкое кали. вода. пропіоново-калиевая соль. аммоніакъ.

Для выполненія метода, оставалось тогда произвести переходъ отъ кислотъ къ соотвѣтствующимъ спиртамъ; этого достигли, превращая кислоты сперва въ соотвѣтствующіе альдегиды выдѣленіемъ атома кислорода и затѣмъ соединяя альдегиды съ двумя атомами водорода, ради ихъ превращенія въ спирты.

Пиріа, съ одной стороны, и Лимприхтъ съ другой, нашли, въ 1856 г., тождественный и равно удающійся въ различныхъ рядахъ, способъ превращенія одноатомныхъ кислотъ въ соотвѣтствующіе имъ альдегиды. Въ томъ же году, Кольбе указалъ другой способъ, который позволяетъ достигать той же цѣли, но который, по крайнѣй мѣрѣ, до сихъ поръ, былъ приложенъ только къ ароматическому ряду.

Способъ Лимприхта и Пиріа состоитъ въ томъ, что перегоняютъ тѣсную смѣсь известковой соли кислоты, альдегидъ которой желаютъ получить, и муравьино-известковой соли. Въ такомъ случаѣ, углеродъ и кислородъ муравьиной соли отдѣляются въ видѣ угольнаго ангидрида, который соединяется къ кальціемъ, заключавшимся въ муравьиной и другихъ соляхъ. Въ то же время атомъ кислорода этой послѣдней соли также выдѣляется въ видѣ углеизвестковой соли, между тѣмъ какъ водородъ, сдѣлавшійся свободнымъ въ слѣдствіе разрушенія муравьиной соли, соединяется съ остаткомъ соли, выдѣлившій кислородъ (раскисленной) и превращаетъ его въ альдегидъ.

$$\left.\begin{matrix}C\begin{cases}H\\O\\O\end{cases}\\C\begin{cases}O\\O\\H\end{cases}\end{matrix}Ca''\right\} + \left.\begin{matrix}C\begin{cases}CH^3\\O\\O\end{cases}\\C\begin{cases}O\\O\\CH^3\end{cases}\end{matrix}Ca''\right\} = 2\left(C\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}Ca''\right)$$

муравьино-известковая соль. уксусно-известковая соль. угле-известковая соль.

$$+\ 2\left(C\begin{cases}CH^3\\O\\H\end{cases}\right)$$

альдегидъ.

Что касается способа Кольбе, то онъ состоитъ въ томъ, что дѣйствуютъ водородомъ въ моментъ его выдѣленія на ціан-ангидритъ кислоты, который приготавливаютъ, нагрѣвая хлор-ангидритъ той же кислоты съ ціанистымъ серебромъ или ртутью

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CN\\Ag\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\CN\end{matrix}\right\}$$

хлористый бензоилъ. ціанистое серебро. хлористое серебро. ціанистый бензоилъ.

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}$$

ціанистый бензоилъ. водородъ. ціанисто-водородная кислота. бензойный альдегидъ.

Недавно г. Липпеманъ сдѣлалъ этотъ способъ болѣе прямымъ. Онъ получилъ бензойный альдегидъ, дѣйствуя на хлористый бензоилъ водородомъ (in statu nascenti), получаемымъ при помощи сортучки натрія и струи совершенно сухой газообразной хлористо-водородной кислоты. Послѣднее условіе необходимо должно быть выполнено, ибо хлористый бензоилъ разлагается водою. Эта реакція не удается ни съ хлористымъ ацетиломъ, ни съ хлористымъ сукциниломъ.

Прибавимъ, наконецъ, что еще раньше г. Кіоцца получилъ бензойный альдегидъ, дѣйствуя хлористымъ бензоиломъ на водородистую мѣдь; но при этомъ получалось такъ мало продукта, что не было возможности произвести анализъ.

$$2\left(C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\right) + Cu^2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = 2\left(C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\C\left\{\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\right)$$

хлористый бензоилъ. водородистая мѣдь. бензойный альдегидъ.

$$+ Cu^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$$

хлористая мѣдь.

Итакъ, чтобы подняться въ гомологическомъ ряду, оставалось еще превратить альдегиды въ спирты. Касательно ароматическаго ряда эта задача была рѣшена въ 1853 г. г. Канниццаро. Этотъ химикъ показалъ, что въ присутствіи спиртоваго раствора кали масло горькихъ миндалей (бензойный альдегидъ) превращается въ бензойно-каліевую соль и бензиловый спиртъ.

$$2\left(C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\ C\left\{\begin{matrix}O\\ H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O = C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\ C\left\{\begin{matrix}O\\ OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\ C\left\{\begin{matrix}H^2\\ OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

бензойный альдегидъ. кали. бензойно-калиевая соль. бензиловый спиртъ.

Позже, въ 1856 г., Краутъ показалъ, что куминовый альдегидъ также подвергается этой реакціи. Однако, способъ не былъ общимъ: при обрабатываніи спиртовымъ растворомъ кали, альдегиды жирныхъ кислотъ превращаются въ смолы, не образуя ни малѣйшаго слѣда соотвѣтствующаго спирта.

Въ 1861 г., Фиттигъ нѣсколько измѣнилъ способъ, и такимъ образомъ сдѣлалъ его приложимымъ къ ряду жирныхъ кислотъ. Его видоизмѣненіе состояло въ замѣнѣ спиртоваго раствора кали гидратомъ извести; такимъ образомъ ему удалось превратить энантиловый альдегидъ въ гептиловый спиртъ. Наконецъ, г. Фридель, въ 1862 г., превратилъ бензойный альдегидъ въ бензиловый спиртъ, а г. Вюртцъ обыкновенный альдегидъ въ винный спиртъ при помощи водорода (in statu nascenti), доставляемаго подкисленной водою и ртутью натрія. Г. Фридель убѣдился, что этотъ способъ приложимъ къ кетонамъ, при чемъ получаются вторичные спирты.

Задача, состоявшая въ томъ, чтобы отъ даннаго члена перейти къ гомологическому члену высшаго ряда была такимъ образомъ рѣшена для ряда жирныхъ кислотъ, но не была рѣшена для ряда ароматическаго.

Дѣйствительно, г. Канницаро удалось получить кислоту, имѣвшую составъ $C^8H^8O^2$, дѣйствуя спиртовымъ растворомъ кали на ціанистый бензоилъ, но онъ замѣтилъ, что эта кислота вовсе не тожественна, а только изомерна толуэновой кислотѣ Ноада, получаемой окисленіемъ кумена; далѣе, онъ показалъ, что изъ этихъ двухъ кислотъ, кислота Ноада есть истинный гомологъ бензойной кислоты. Въ самомъ дѣлѣ, эта кислота даетъ альдегидъ и спиртъ, во всемъ аналогичные альдегиду и спирту бензойной кислоты, между тѣмъ какъ кислота, полученная при помощи ціанистыхъ соединеній даетъ альдегидъ, который имѣетъ великое стремленіе превратиться въ смолу и никогда не превращается въ спиртъ.

Въ ряду жирныхъ кислотъ, кромѣ того, есть много другихъ способовъ, которые позволяютъ, исходя отъ одного ряда, получить кислоту высшаго ряда. Одинъ изъ важнѣйшихъ открытъ Ванклиномъ въ 1858 г. Этотъ способъ состоитъ въ приготовленіи соединенія натрія съ спиртовымъ радикаломъ и въ дѣйствіи угольнымъ ангидридомъ на это соединеніе; здѣсь происходитъ прямое соединеніе, и образуется

каліевая соль кислоты, которую затѣмъ легко получить въ отдѣльномъ видѣ.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} + C\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right. = C\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ O \\ ONa \end{matrix}\right.$$

НАТРІЙ ЭТИЛЪ. УГОЛЬНЫЙ АНГИДРИДЪ. ПРОПІОНОНАТРІЕВАЯ СОЛЬ.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ Na \end{matrix}\right\} + C\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right. = C\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ O \\ ONa \end{matrix}\right.$$

НАТРІЙ МЕТИЛЪ. УГОЛЬНЫЙ АНГИДРИТЪ. УКСУСНОНАТРІЕВАЯ СОЛЬ.

Этотъ способъ, кажется, довольно общій, особенно съ тѣхъ поръ, какъ г. Франкландъ показалъ, что можно получить натріевыя соединенія радикаловъ всѣхъ жирныхъ спиртовъ, подвергая дѣйствію натрія соединенія тѣхъ же радикаловъ со ртутью, соединенія, которыя весьма легко получить. Можетъ быть способъ Франкланда будетъ примѣненъ къ ароматическому ряду, гдѣ до сихъ поръ не удалось соединить спиртовые радикалы съ натріемъ.

Синтетическій способъ, открытый Ванклиномъ не былъ испытанъ надъ ароматическимъ рядомъ; но есть совершенно общій способъ, принадлежащій г. Гарницу-Гарницкому. Этотъ химикъ открылъ его въ 1864 г., работая надъ тѣлами ароматическаго ряда, и въ 1865 г. показалъ, что онъ приложимъ также къ синтезу жирныхъ кислотъ.

Способъ Гарница-Гарницкаго основывается на дѣйствіи, которое оказываетъ хлоръ-окись углерода на болотный газъ и на его гомологи, или на бензинъ и его гомологи. Въ этомъ случаѣ, происходитъ двойное разложеніе, при которомъ образуется частица хлористоводородной кислоты, между тѣмъ какъ два остатка соединяются и образуютъ хлорангидридъ кислоты. Если этотъ хлорангидридъ обрабатывать водою, то онъ замѣняетъ свой хлоръ на гидроксилъ и превращается въ искомую кислоту.

$$1)\quad C^6H^6 + C\left\{\begin{matrix} O \\ Cl^2 \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + C^6\left\{\begin{matrix} H^5 \\ C\left\{\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

БЕНЗИНЪ. ХЛОРОКИСЬ УГЛЕРОДА. ХЛОРИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА. ХЛОРИСТЫЙ БЕНЗОИЛЪ.

2) $C^6\begin{cases}H^5\\ C\begin{cases}O\\Cl\end{cases}\end{cases} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\} + C^6\begin{cases}H^5\\ C\begin{cases}O\\OH\end{cases}\end{cases}$

хлористый бензоилъ. вода. хлористоводородная кислота. бензойная кислота.

Въ ароматическомъ ряду г. Гарницъ-Гарницкій осуществилъ только синтезъ бензойной кислоты, которая не можетъ имѣть изомеровъ, а потому не извѣстно: получатся ли въ высшихъ рядахъ настоящіе гомологи бензойной кислоты, или кислоты тожественныя съ тѣми, которыя происходятъ отъ ароматическихъ ціанистоводородныхъ эѳировъ. Даже довольно вѣроятно, что это послѣднее предположеніе окажется вѣрнымъ.

Не было способа, при помощи котораго можно бы прямо перейти отъ бензойной кислоты къ ея настоящимъ гомологамъ, какъ въ 1866 г. г. Кекуле обнародовалъ такой способъ.

Этотъ способъ г. Кекуле состоитъ въ томъ, что одновременно дѣйствуютъ при нагрѣваніи натріемъ и угольнымъ ангидридомъ на различныя приготовленныя при обыкновенной температурѣ однобромистыя производныя бензина и его гомологовъ.

$C^6\begin{cases}Br\\H^4\\CH^3\end{cases} + CO^2 + \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\Big\} + C^6\begin{cases}C\begin{cases}ONa\\O''\end{cases}\\H^4\\CH^3\end{cases}$

толуэнъ. угольный ангидридъ. натрій. бромистый натрій. толуиновая кислота норда.

Легко объяснить результатъ, полученный г. Кекуле, если припомнимъ, что въ приготовленныхъ безъ нагрѣванія однобромистыхъ производныхъ ароматическихъ углеродистыхъ водородовъ бромъ становится на мѣсто водорода въ главной цѣпи; естественное слѣдствіе этого факта то, что група CO^2H находится такимъ образомъ на мѣстѣ водорода главной цѣпи; это характеризуетъ истинные гомологи бензойной кислоты; въ случаѣ же кислотъ полученныхъ при помощи ціанангидридовъ спиртовъ, група CO^2H становится на мѣсто водорода въ поперечной цѣпи.

Наконецъ, въ теченіе 1865 г., гг. Франкландъ и Дуппа открыли весьма красивую реакцію, которая позволяетъ прямо превращать уксусную кислоту въ ея высшіе гомологи. Для этого дѣйствуютъ натріемъ на уксусный этилъ: натрій становится на мѣсто 1 или 2 атомовъ водорода радикала ацетила и, заставляя дѣйствовать іодистый

метилъ или этилъ на такимъ образомъ полученный одно- или двунатріевый продуктъ, получаютъ іодистый кали и этиловые эѳиры различныхъ кислотъ, гомологовъ уксусной кислоты.

$$2\left(C\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right.\\O\\OC^2H^5\end{array}\right.\right)+\left.\begin{array}{r}Na\\Na\end{array}\right\}=\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}+2\left(C\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H\\H\\Na\end{array}\right.\\O\\OC^2H^5\end{array}\right.\right)$$

уксусный этилъ. натрій. водородъ. уксусно-натріевый этилъ.

$$C\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right.\\O\\OC^2H^5\end{array}\right.+\left.\begin{array}{r}Na\\Na\end{array}\right\}=\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}+C\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H\\Na\\Na\end{array}\right.\\O\\OC^2H^5\end{array}\right.$$

уксусный этилъ. натрій. водородъ. уксуснодвунатріевый этилъ.

$$C\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H\\H\\Na\end{array}\right.\\O\\OC^2H^5\end{array}\right.+\left.\begin{array}{r}C^2H^5\\I\end{array}\right\}=\left.\begin{array}{r}Na\\I\end{array}\right\}+C\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H\\H\\C^2H^5\end{array}\right.\\O\\OC^2H^5\end{array}\right.$$

уксуснонатріевый этилъ. іодистый этилъ. іодистый натрій. масляный этилъ.

$$C\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H\\Na\\Na\end{array}\right.\\O\\OC^2H^5\end{array}\right.+2\left(\left.\begin{array}{r}CH^3\\I\end{array}\right\}\right)=2\left(\left.\begin{array}{r}Na\\I\end{array}\right\}\right)+C\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H\\C^2H^3\\C^2H^3\end{array}\right.\\O\\OC^2H^5\end{array}\right.$$

уксуснодвунатріевый этилъ. іодистый метилъ. іодистый натрій. масляный этилъ.

$$C\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H\\Na\\Na\end{array}\right.\\O\\OC^2H^5\end{array}\right.+2\left(\left.\begin{array}{r}C^2H^5\\I\end{array}\right\}\right)=2\left(\left.\begin{array}{r}Na\\I\end{array}\right\}\right)+C\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}H\\C^2H^5\\C^2H^5\end{array}\right.\\O\\OC^2H^5\end{array}\right.$$

уксуснодвунатріевый этилъ. іодистый этилъ. іодистый натрій. капроновый этилъ.

Ясно, что кислоты одного и того же состава могутъ образовываться равно, замѣстится ли въ уксусномъ эѳирѣ водородъ этиломъ,

или два водорода двумя метилами. Весьма вѣроятно, что эти кислоты только изомерны; этотъ любопытный вопросъ г. Франкландъ обѣщаетъ рѣшить; онъ надѣется также обобщить свой способъ, примѣнивъ его къ ароматическому ряду.

До сихъ поръ мы видѣли, какимъ образомъ совершается синтезъ углеродистыхъ водородовъ, спиртовъ, альдегидовъ и кислотъ одноатомныхъ, но мы не говорили еще о синтезѣ многоатомныхъ соединенiй.

Для рѣшенiя этого вопроса можно представить себѣ два синтетическiе метода; одинъ состоялъ бы въ томъ, что многоатомныя соединенiя одного ряда получаются при помощи соединенiй одноатомныхъ того же ряда; другой, напротивъ, заключался бы въ приготовленiи многоатомныхъ соединенiй какого-нибудь ряда при помощи многоатомныхъ же соединенiй ряда нисшаго. Существуютъ способы, соотвѣтствующiе этимъ методамъ. Однако, для того, чтобы перейти съ одного конца гомологическаго ряда на другой, необходимымъ промежуточнымъ членомъ являются одноатомныя соединенiя. Иначе, по крайней мѣрѣ въ ряду жирныхъ кислотъ, синтезъ прерветоя, такъ какъ отъ многоатомной кислоты этого ряда нельзя перейти къ соотвѣтствующему ей спирту.

Двухатомные спирты покуда были приготовлены только въ жирномъ ряду; ихъ можно получить по двумъ синтетическимъ способамъ.

Важнѣйшiй изъ нихъ, открытый въ 1859 г. г. Вюртцомъ, состоитъ въ соединенiи этилена или одного изъ его гомологовъ съ бромомъ или iодомъ, и затѣмъ въ дѣйствiи уксусной солью серебра или калiя на полученное бромистое или iодистое соединенiя; тогда два оксацетила становятся на мѣсто двухъ атомовъ галогеннаго металлоида, и такимъ образомъ получается двухуксусный эѳиръ, который, будучи обмыленъ основанiемъ, доставляетъ искомый двухатомный спиртъ.

1) $$\underset{\text{этиленъ.}}{C^2H^{4''}} + \underset{\text{бромъ.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{бромистый этиленъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Br^2\end{matrix}\right\}}$$

2) $$\underset{\text{бромистый этиленъ.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{уксуснокалiевая соль.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{двухуксусный гликоль.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{бромистый калiй.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right)}$$

3) $$\underset{\text{двухуксусный гликоль.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(C^2H^3C)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{кали.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{гликоль.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{5\prime}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{уксуснокалiевая соль.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Второй способъ, по которому можно синтетическимъ путемъ получить гликоли, принадлежитъ г. Каріусу (1863 г.). Онъ основанъ на томъ фактѣ, что этиленъ и его гомологи прямо соединяются съ хлорноватистой кислотой и образуютъ хлоргидринъ соотвѣтствующаго имъ гликоля. Этотъ однохлорогидринъ, будучи подверженъ послѣдовательнымъ дѣйствіямъ уксусно-серебряной соли и щелочей, образуетъ искомый гликоль.

$$C^5H^{10\prime\prime} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = C^5\left\{\begin{matrix}OH\\H^{10}\\Cl\end{matrix}\right.$$

амиленъ. хлорноватистая кислота. амиленовый хлоргидринъ.

Итакъ, синтезъ гликолей связанъ съ синтезомъ этилена и его гомологовъ, и хотя въ видѣ исключенія г. Кавенту удалось приготовить обыкновенный гликоль, замѣняя бромистый этиленъ бромистый бромоэтиломъ, но можно утверждать вообще, что въ случаѣ, когда эти углеродистые водороды не извѣстны, не извѣстны и гликоли. А такъ какъ эти углеродистые водороды, такъ легко получающеіся въ ряду жирныхъ кислотъ, подвергая одноатомные спирты дѣйствію веществъ, имѣющихъ сильное сродство къ водѣ, не были приготовлены въ ароматическомъ ряду, то не получены также и гликоли этого ряда.

Трохатомные спирты не были еще покуда получены синтетическимъ путемъ за исключеніемъ, однако, амилглицерина, который былъ открытъ г. Бауеромъ въ 1861 г. Этотъ химикъ, для приготовленія амилглицерина нагрѣвалъ бромистый бромо-амиленъ съ двумя частицами уксусносеребряной соли и затѣмъ обмыливалъ продуктъ реакціи при помощи ѣдкаго кали; получаясь однобромистое производное амилгликоля. Это тѣло, будучи нагрѣто съ избыткомъ кали, замѣняетъ свой бромъ на гидроксилъ и превращается въ амилглицеринъ.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9Br\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^5H^9\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$$

однобромистое производное амилъ-гликоля. кали. бромистый калій. амиловый глицеринъ.

Полученъ также синтетическимъ путемъ спиртъ, атомность котораго выше трехъ, но только одинъ. Это именно четырехатомный спиртъ, соотвѣтствующій формулѣ $C^3H^8O^4$. Онъ былъ открытъ въ 1865 году г. Каріусомъ и названъ имъ пропилъ-фицитомъ. Чтобы получить это тѣло, г. Каріусъ дѣйствовалъ хлорноватистой кислотой на

глицериновый эпихлоргидринъ; эти два тѣла соединяются и образуютъ двухлоргидринъ пропиловаго фицита; затѣмъ, онъ приготовилъ спиртъ при помощи этого дихлоргидрина по тому же способу, по которому гликоли получаются при помощи ихъ двубромгидриновъ; слѣдующее уравненіе объясняетъ этотъ синтезъ.

$$C^3H^5ClO + ClHO = (C^3H^4)^{VI}\begin{cases} OH \\ OH \\ Cl \\ Cl \end{cases}$$

глицериновый эпихлоргидринъ. — хлорноватистая кислота. — дихлоргидринъ пропилъ-фицитъ.

Синтезъ многоатомныхъ кислотъ подвинулся дальше противъ синтеза спиртовъ той же атомности. Мы займемся сперва двухатомными кислотами.

Эти кислоты дѣлятся на два класса; къ одному принадлежатъ содержащій спиртовой остатокъ воды и кислотный остатокъ воды, и въ частицу которыхъ входитъ, слѣдовательно, три атома кислорода; къ второму принадлежатъ кислоты, содержащія четыре атома кислорода и два гидроксила, оба кислотные, то есть соединенные съ карбониломъ CO. Гликолевая кислота $C^2H^4O^3$ и молочная $C^3H^6O^3$ служатъ представителями перваго класса; такимъ же втораго служатъ кислоты: щавелевая $C^2H^2O^4$ и янтарная $C^4H^6O^4$.

Кислоты перваго класса, то есть кислоты двухатомныя и одноосновныя, могутъ быть приготовлены: 1) при помощи соотвѣтствующихъ гликолей, 2) при помощи одноатомныхъ кислотъ, отъ которыхъ онѣ отличаются только на атомъ кислорода; 3) употребляя гликоли, содержащіе CH^2 менѣе противъ нихъ; 4) пользуясь углеродистыми водородами, аналогичными этилену; 5) употребляя альдегиды, происходящіе отъ одноатомныхъ спиртовъ; 6) при помощи щавелевой кислоты; 7) въ ароматическомъ ряду при помощи одноатомныхъ феноловъ.

Первый изъ этихъ способовъ открытъ г. Вюртцемъ. Этотъ химикъ показалъ въ 1859 году, что подъ вліяніемъ платиновой черни обыкновенный гликоль молочной кислоты образуетъ гликолевую кислоту и пропиленовой г ликоль.

$$C^2\begin{cases} OH \\ H^4 \\ OH \end{cases} + \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\} = C^2\begin{cases} OH \\ O \\ \overline{H^2} \\ OH \end{cases}$$

гликоль. — кислородъ. — гликолевая кислота.

Однако для гликолей болѣе богатыхъ углеродомъ, чѣмъ пропиленовый, окисленіе идетъ не столь правильно; часть углерода и водорода совершенно отдѣляются отъ группы, и вмѣсто искомой кислоты образуется низшій гомологъ этой кислоты,

$$2\left(C^5\begin{cases}OH\\H^{10}\\OH\end{cases}\right) + 5\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(C^4\begin{cases}OH\\O\\H^6\\OH\end{cases}\right) + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2CO^2$$

АМИЛЕНОВЫЙ ГЛИКОЛЬ. КИСЛОРОДЪ. БРОМОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА. ВОДА. УГОЛЬНЫЙ АНГИДРИТЪ.

Второй способъ, открытый Гофманомъ и Кекуле, состоитъ въ томъ, что приготовляютъ однобромистыя производныя одноатомныхъ кислотъ, и затѣмъ кипятятъ ихъ съ водою и окисью серебра; тогда образуется бромистое серебро и въ то же время кислота, содержащая атомомъ кислорода болѣе противъ той, изъ которой приготовлена.

$$2\left(C^4\begin{cases}OH\\O\\H^6\\Br\end{cases}\right) + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\begin{cases}Ag\\Br\end{cases} \quad 2\left(C^4\begin{cases}HO\\O\\H^6\\OH\end{cases}\right)$$

БРОМОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА. ОКИСЬ СЕРЕБРА. ВОДА. БРОМИСТОЕ СЕРЕБРО. ОКСИМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА.

Въ ароматическомъ ряду, можно превращать еще одноатомныя кислоты въ двухатомныя и одноосновныя, приготовляя одно-нитровыя производныя первыхъ изъ этихъ кислотъ, возстановляя эти производныя водородомъ (in statu nascenti) и подвергая такимъ образомъ получающійся амидъ дѣйствію азотистой кислоты.

$$C^6\begin{cases}H^5\\O\\OH\end{cases} + \left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O = C^6\begin{cases}NO^2\\H^4\\O\\OH\end{cases} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА. АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА. НИТРОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА. ВОДА.

$$C^6\begin{cases}NO^2\\H^4\\O\\OH\end{cases} + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^6\begin{cases}NH^2\\H^4\\O\\OH\end{cases}$$

НИТРОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА. ВОДОРОДЪ. ВОДА. БЕНЗАМИНОВАЯ КИСЛОТА.

$$C^6\left\{\begin{matrix}NH^2\\H^4\\O\\OH\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^6\left\{\begin{matrix}OH\\H^4\\O\\OH\end{matrix}\right.$$

БЕНЗАМИНОВАЯ КИСЛОТА. — АЗОТНАЯ КИСЛОТА. — АЗОТЪ. — ВОДА. — ОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА.

Третій способъ, который легко было предвидѣть, былъ въ первый разъ употребленъ Вислиценусомъ въ 1863 г. Онъ состоитъ въ приготовленіи моноціангидрина какого-нибудь гликоля при помощи монохлоргидрина того же тѣла и ціанистаго серебра и затѣмъ въ дѣйствіи, при нагрѣваніи, этимъ моноціангидриномъ на гидратъ калія, растворенный въ спиртѣ: реакція та же, какъ при превращеніи ціангидридовъ одноатомныхъ спиртовъ въ одноатомныя кислоты.

$$C^2\left\{\begin{matrix}OH\\\underline{H^2}\\H^2\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\right\} = C^2\left\{\begin{matrix}OH\\\underline{H^2}\\H^2\\CN\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

ГЛИКОЛЕВЫЙ МОНОХЛОРГИДРИНЪ. — ЦІАНИСТЫЙ КАЛІЙ. — ГЛИКОЛЕВЫЙ МОНОЦІАНГИДРИНЪ. — ХЛОРИСТЫЙ КАЛІЙ.

$$C^2\left\{\begin{matrix}OH\\\underline{H^2}\\H^2\\CN\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + C^2\left\{\begin{matrix}OH\\\underline{H^2}\\H^2\\C\left\{\begin{matrix}O\\OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

ГЛИКОЛЕВЫЙ МОНОЦІАНГИДРИНЪ. — ГИДРАТЪ КАЛІЯ. — ВОДА. — АММОНІАКЪ. — МОЛОЧНО-КАЛІЕВАЯ СОЛЬ.

При четвертомъ способѣ, открытомъ Липпеманомъ въ 1863 г., пользуются прямымъ соединеніемъ, которое имѣетъ мѣсто, если этиленомъ или его гомологами дѣйствовать на хлорокись углерода, при чемъ получается двухлорангидридъ двухатомной и двухосновной кислоты высшаго ряда противъ того, къ которому принадлежитъ употребленный углеводородъ. Извѣстно, что при дѣйствіи воды двухлорангидриды превращаются въ хлористоводородную кислоту и въ однохлористое производное одноатомной кислоты, которое при обрабатываніи кали или водою и окисью серебра, даетъ искомую двухатомную кислоту.

$$C^2\left\{\begin{matrix}\underline{H^2}\\H^2\end{matrix}\right. + C\left\{\begin{matrix}O\\Cl^2\end{matrix}\right. = C^2\left\{\begin{matrix}Cl\\\underline{H^2}\\H^2\\C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

ЭТИЛЕНЪ. — ХЛОРОКИСЬ УГЛЕРОДА. — ХЛОРИСТЫЙ ЛАКТИЛЪ.

$$C^2\left\{\begin{array}{l}Cl\\H^2\\\hline H^2\\C\left\{\begin{array}{l}O\\Cl\end{array}\right.\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O + C^2\left\{\begin{array}{l}Cl\\H^2\\\hline H^2\\C\left\{\begin{array}{l}O\\OH\end{array}\right.\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}H\\Cl\end{array}\right\}$$

хлористый лактилъ. — вода. — хлоропропіоновая кислота. — хлористоводородная кислота.

$$C^2\left\{\begin{array}{l}Cl\\H^2\\\hline H^2\\C\left\{\begin{array}{l}O\\OH\end{array}\right.\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}K\\H\end{array}\right\}O = KCl + C^2\left\{\begin{array}{l}OH\\H^2\\\hline H^2\\C\left\{\begin{array}{l}O\\OH\end{array}\right.\end{array}\right.$$

хлоропропіоновая кислота. — кали. — хлористый калій. — молочная кислота.

Пятый способъ, извѣстный давно, состоитъ въ томъ, чтобы оставить въ покоѣ смѣсь альдегида, соотвѣтствующаго одноатомной кислотѣ, ціанистоводородной кислоты и воды, которую немного подкисляютъ хлористоводородной кислотой, чтобы реакція происходила легче. Въ этомъ случаѣ иногда происходитъ амидъ, который азотистая кислота превращаетъ въ одну изъ требуемыхъ кислотъ, а иногда прямо образуется эта кислота.

1)

$$C\left\{\begin{array}{l}CH^3\\O\\H\end{array}\right. + C\left\{\begin{array}{l}N\\H\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O = C\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}OH\\H^2\end{array}\right.\\H^2\\C\left\{\begin{array}{l}O\\NH^2\end{array}\right.\end{array}\right.$$

альдегидъ. — ціанистоводородная кислота. — вода. — аланинъ.

$$C\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}OH\\H^2\end{array}\right.\\H^2\\C\left\{\begin{array}{l}O\\NH^2\end{array}\right.\end{array}\right. + N\left\{\begin{array}{l}O\\OH\end{array}\right. = \left.\begin{array}{l}N\\N\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O + C\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}OH\\H^2\end{array}\right.\\H^2\\C\left\{\begin{array}{l}O\\OH\end{array}\right.\end{array}\right.$$

аланинъ. — азотистая кислота. — азотъ. — вода. — молочная кислота.

$$2)\qquad C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\ C\left\{\begin{matrix}O\\ H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + C\left\{\begin{matrix}N\\ H\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\Big) = C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\ C\left\{\begin{matrix}H\\ OH\\ C\left\{\begin{matrix}O''\\ NH^4\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

бензойный альдегидъ. — цiанисто-водородная — вода. — муравьино-бензойный аммонiй.

Шестой способъ открытъ въ 1863 г. Франкланомъ; онъ состоитъ въ замѣщенiи спиртовыми радикалами части кислорода, которая непосредственно соединена съ углеродомъ въ щавелевой кислотѣ. Для этого дѣйствуютъ цинкъ-этиломъ или цинкъ-метиломъ на двухэтиловый эөиръ щавелевой кислоты; образуется также цинко-этиловый эөиръ лейциновой кислоты, который при обрабатыванiи водою даетъ лейциновый этилъ и гидратъ цинка.

$$2\left(\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\ O\end{matrix}\right.\\ \hline C\left\{\begin{matrix}O\\ OC^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right) + 2\left(Zn''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}\right.\right) = Zn''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\ OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\ O\end{matrix}\right.\\ \hline C\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\ O\quad Zn''\end{matrix}\right.\\ C\left\{\begin{matrix}O\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right.\\ \hline C\left\{\begin{matrix}O\\ OC^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

щавелевый этилъ. — цинкъ-этилъ. — этиловый цинкъ. — цинколейциновый этилъ.

$$\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\ O\end{matrix}\right.\\ \hline C\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\ O\quad Zn\end{matrix}\right.\\ C\left\{\begin{matrix}O\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right.\\ \hline C\left\{\begin{matrix}O\\ CC^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + \begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\Big\}O = Zn''\left\{\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}OH\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right.\\ \hline C\left\{\begin{matrix}O\\ OC^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right)$$

цинко-лейциновый этилъ. — вода. — гидратъ цинка. — лейциновый этилъ.

Если, далѣе, лейциновый этилъ обмыливать при помощи гидрата барiя, то образуется спиртъ и лейциновая кислота.

Вмѣсто того, чтобъ отдѣльно приготовлять цинкъ-метилъ, гораздо удобнѣе дѣйствовать одновременно на щавелевый эөиръ цинковымъ по-

рошкомъ и іодистымъ метиломъ или этиломъ. Если вмѣсто іодистаго этила или метила, употребить смѣсь этихъ двухъ простыхъ эѳировъ, то получается кислота этило-метило-щавелевая, то есть щавелевая кислота, которой одинъ атомъ кислорода замѣщенъ сразу метиломъ и этиломъ.

Но мало вѣроятія, что такимъ образомъ приготовленныя кислоты тожественны съ получаемыми по другимъ способамъ.

Первые четыре и шестой способы до сихъ поръ исключительно употреблялись въ ряду жирныхъ кислотъ, пятый — общій, а седьмой приложимъ только къ ароматическому ряду; въ первый разъ онъ употребленъ Кольбе въ 1860 г. Онъ состоитъ въ томъ, что одновременно дѣйствуютъ угольнымъ ангидритомъ и натріемъ на фенолы: натрій замѣщаетъ водородъ фенола, и угольный ангидритъ фиксируется на такимъ образомъ полученномъ натріевомъ производномъ фенола. Въ этомъ случаѣ образуется натріевая соль, при помощи которой легко приготовить требуемую кислоту.

$$C^{10}H^{13}NaO + CO^{2} = C^{11}H^{13}NaO^{3}.$$

натріевое производное тимола. — угольный ангидритъ. — тимотиновый натрій.

Кислоты, такимъ образомъ полученныя содержатъ фениловый гидратъ вмѣсто спиртоваго гидроксила, заключающагося въ кислотахъ, приготовленныхъ по другимъ способамъ.

Синтезъ двуатомныхъ и двухосновныхъ кислотъ извѣстенъ только въ ряду жирныхъ кислотъ; имѣются всего три способа.

Первый способъ былъ открытъ г. Вюртцемъ; онъ состоитъ въ окисленіи гликоля азотной кислотой. Этотъ спиртъ замѣняетъ тогда H^{4} на O^{2} и превращается въ щавелевую кислоту. Къ сожалѣнію, окисленіе всегда переходитъ эту степень, если вмѣсто обыкновеннаго гликоля употребить какой-нибудь другой. Въ этомъ случаѣ, вмѣсто гомологовъ щавелевой кислоты получается сама щавелевая кислота вмѣстѣ съ продуктами совершеннаго сгаранія, какъ вода и угольный ангидритъ. Итакъ, этотъ способъ можетъ служить только для синтетическаго приготовленія щавелевой кислоты.

По второму способу, открытому въ 1860 г. Максвелемъ Симсономъ, нагрѣваютъ диціангидринъ какого-нибудь гликоля съ ѣдкимъ кали; тогда отдѣляется аммоніакъ и одновременно получается двукаліевая соль искомой кислоты. Такимъ образомъ приготовленная кислота принадлежитъ къ ряду, двумя членами высшему того, къ которому принадлежалъ употребленный ціангидринъ.

Употребляемые при этихъ синтезахъ дицiангидрины приготовляются нагрѣванiемъ добромогидриномъ съ спиртовымъ растворомъ цiанистаго калiя.

$$(C^3H^6)''\begin{cases}CN\\CN\end{cases} + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = 2\left(N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}\right)$$

ПРОПИЛЕНОВЫЙ ДИЦIАНГИДРИНЪ. КАЛИ. ВОДА. АММОНIАКЪ.

$$+ (C^3H^6)''\begin{cases}C\begin{cases}OK\\O''\end{cases}\\C\begin{cases}O''\\OK\end{cases}\end{cases}$$

ПИРОГРѢЛОВИННЫЙ КАЛIЙ.

Третiй способъ, который, вѣроятно, сдѣлается общимъ, принадлежитъ Кольбе и Мульгеру, открывшимъ его одновременно. Эти химики пользовались имъ въ 1863 году при добыванiи молоновой кислоты. Для этого, они нагрѣвали хлороуксусную кислоту съ цiанистымъ серебромъ; при этомъ образуется цiанукусная кислота, которая при кипяченiи съ кали превращается въ малоновокалiевую соль и аммонiакъ.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\\overline{H^2}\\Cl\end{cases} + \begin{matrix}CN\\Ag\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{cases}OH\\O\\\overline{H^2}\\CN\end{cases}$$

ХЛОРОУКСУСНАЯ КИСЛОТА. ЦIАНИСТОЕ СЕРЕБРО. ХЛОРИСТОЕ СЕРЕБРО. ЦIАНОУКСУСНАЯ КИСЛОТА.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\\overline{H^2}\\CN\end{cases} + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = NH^3 + \begin{matrix}C\\C\end{matrix}\begin{cases}OK\\O\\\overline{H^2}\\C\begin{cases}O\\OK\end{cases}\end{cases}$$

ЦIАНУКСУСНАЯ КИСЛОТА. ГИДРАТЪ КАЛИ. АММОНIАКЪ. МАЛОНОВОКАЛIЕВАЯ СОЛЬ.

Трехатомныя кислоты, соотвѣтствующiя глицеринамъ, весьма мало извѣстны; одна изъ нихъ, глицериновая кислота, была получена Дебюсомъ при окисленiи глицерина азотной кислотой.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + O^2 = \left.\begin{matrix}C^3H^3O\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

глицеринъ. кислородъ глицериновая кислота. вода.

Другая кислота, но трехатомная, и трехосновная. соотвѣтствующая формулѣ $C^6H^8O^6$, карболиловая кислота была приготовлена Макевель Симсономъ, при помощи глицериноваго трицiангидрина и щелочей.

$$(C^3H^5)'''\left\{\begin{matrix}CN\\CN\\CN\end{matrix}\right. + 3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 3NH^3 + C^3H^5\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO^2K\\CO^2K\end{matrix}\right.$$

глицериновый трицiангидринъ. кали. вода. амміакъ. карболиловый калiй.

Кромѣ того, какъ кажется по опытамъ Фриделя и Мочука, трехатомныя одноосновныя кислоты могутъ быть получены при дѣйствiи влажной окиси серебра на двухлоро или двубромопроизводныя одноатомныхъ кислотъ. Такъ Фридель и Мочука приготовили дiоксимасляную кислоту:

$$C^4H^6Br^2O^2 + Ag^2O + H^2O = 2AgBr + C^4H^8O^4$$

бромомасляная кислота. окись серебра. вода. бромистое серебро. дiоксимасляная кислота.

Наконецъ, яблочная кислота, кислота трехатомная и двуосновная получена въ 1860 г. Кекуле и одновременно Перкинымъ и Дуппо при дѣйствiи влажной окиси серебра на двубромоянтарную кислоту.

$$2\left(C^4\left\{\begin{matrix}OH\\O\\H^2\\H.Br\\O\\OH\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right)$$

бромоянтарная кислота. окись серебра. вода. бромистое серебро.

$$+ 2\left(C^4\left\{\begin{matrix}OH\\O\\H^2\\H.OH\\O\\OH\end{matrix}\right.\right)$$

яблочная кислота.

Извѣстно, что существуетъ весьма мало кислотъ, атомность которыхъ болѣе трехъ, и что наилучше изслѣдованныя изъ нихъ слѣдующія: винная кислота $C^4H^6O^6$, гомологъ ея $C^5H^8O^6$, лимонная кислота $C^6H^8O^7$ и орѣшковая кислота $C^7H^6O^5$. Всѣ эти кислоты, за исключеніемъ лимонной кислоты, получены синтетически: винная кислота и ея гомологъ образуются при дѣйствіи окиси серебра на двубромоянтарную и на двубромопировинную кислоты, и орѣшковая кислота при подобной обработкѣ двубромосалициловой кислоты.

$$C^4\left\{\begin{array}{l}OH\\O''\\H.Br\\H.Br\\O''\\OH\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}Ag\\Ag\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O = C^4\left\{\begin{array}{l}OH\\O''\\H.OH\\O.OH\\O''\\OH\end{array}\right. + 2\left(\left.\begin{array}{l}Ag\\Br\end{array}\right\}\right)$$

двубромоянтарная кислота. — окись серебра. — вода. — винная кислота. — бромистое серебро.

$$C^5\left\{\begin{array}{l}OH\\O''\\H^2\\H.Br\\H.Br\\O''\\OH\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}Ag\\Ag\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O = C^6\left\{\begin{array}{l}OH\\O''\\H^2\\H.OH\\H.OH\\O''\\OH\end{array}\right. + 2\left(\left.\begin{array}{l}Ag\\Br\end{array}\right\}\right)$$

двубромопировинная кислота. — окись серебра. — вода. — бромистое серебро.

$$C^6\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}OH\\O''\end{array}\right.\\Br\\Br\\H^2\\OH\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}Ag\\Ag\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O = C^6\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}OH\\O''\end{array}\right.\\CH\\OH\\H^2\\OH\end{array}\right. + 2\left(\left.\begin{array}{l}Ag\\Br\end{array}\right\}\right)$$

двубромосалициловая кислота. — окись серебра. — вода. — орѣшковая кислота. — бромистое серебро.

Синтезъ винной кислоты былъ открытъ въ 1860 году г. Кекуле съ одной и гг. Перкиномъ и Дуппа съ другой; синтезъ гомолога винной кислоты принадлежитъ г. Кекуле (1862) и, наконецъ, синтезъ орѣшковой кислоты былъ сдѣланъ въ 1861 г. гг. Кольбе и Лаутеманомъ.

Подлѣ ряда жирныхъ кислотъ находится рядъ, котораго представителемъ служитъ акрилевая кислота; кислоты этого ряда отвѣ-

чаютъ общей формулѣ $C^{n}H^{2n-2}O^{2}$. Извѣстны были пять кислотъ этого ряда, неполученныя синтетическимъ путемъ, а именно: акрилевая $C^{3}H^{4}O^{2}$, кротоновая $C^{4}H^{6}O^{2}$, ангеликовая $C^{5}H^{8}O^{2}$, пиротеребиновая $C^{6}H^{10}O^{2}$ и олеиновая $C^{18}H^{34}O^{2}$.

Г. Франкландъ (1865 г.) обогатилъ науку тремя новыми кислотами, изомерами кислотъ кротоновой, ангеликовой и пиротеребиновой; далѣе, свойства этихъ кислотъ позволили ему опредѣлить отношенія, существующія между этими новыми соединеніями и ихъ естественными изомерами съ одной стороны, и между новыми соединеніями и жирными кислотами съ другой. Эти отношенія привели г. Франкланда къ еще неприложенному къ дѣлу синтетическому методу, при помощи котораго онъ, вѣроятно, осуществитъ синтезъ естественныхъ кислотъ этого ряда.

Мы видѣли уже, какъ г. Франкланду удалось замѣстить спиртовыми радикалами часть кислорода, который въ щавелевой кислотѣ непосредственно соединенъ съ углеродомъ, и получить такимъ образомъ гомологи молочной кислоты; онъ приготовилъ по этому способу кислоту диметоксалевую, этометоксалевую и діэтоксалевую.

$$
\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} OH \\ O'' \\ \hline O'' \end{array}\right. \\ C\left\{\begin{array}{l} O'' \\ OH \end{array}\right. \end{array}
\qquad
\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} OH \\ CH^{3} \\ CH^{3} \\ \hline \end{array}\right. \\ C\left\{\begin{array}{l} O'' \\ OH \end{array}\right. \end{array}
\qquad
\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} OH \\ CH^{3} \\ C^{2}H^{5} \\ \hline \end{array}\right. \\ C\left\{\begin{array}{l} O'' \\ OH \end{array}\right. \end{array}
\qquad
\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} OH \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ \hline \end{array}\right. \\ C\left\{\begin{array}{l} O'' \\ OH \end{array}\right. \end{array}
$$

Щавелевая кислота. — Диметоксалевая кислота. — Этило-метоксалевая кислота. — Діэтоксалевая кислота.

Подверженные дѣйствію треххлористаго фосфора или фосфорнаго ангидрита, этиловые эѳиры этихъ трехъ кислотъ теряютъ частицу воды; эта вода образуется на счетъ одного изъ гидроксиловъ, содержащихся въ употребленной кислотѣ, и одного атома водорада отъ одного изъ спиртовыхъ радикаловъ.

Такимъ образомъ имѣемъ:

$$
\begin{array}{l} C\left\{\begin{array}{l} OH \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ \hline \end{array}\right. \\ C\left\{\begin{array}{l} O'' \\ OC^{2}H^{5} \end{array}\right. \end{array}
=
\left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\}O
+
C^{2}\left\{\begin{array}{l} C^{2}H^{4\,''} \\ C^{2}H^{5} \\ \hline O'' \\ O\,C^{2}H^{5} \end{array}\right.
$$

Діэтоксалевый этилъ. — Вода. — Этилъ-кротоновый этилъ.

$$\left.\begin{array}{l}C\\C\end{array}\right\{\begin{array}{l}OH\\C^2H^5\\CH^3\\O''\\OC^2H^5\end{array} = \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}C\\C\end{array}\right\{\begin{array}{l}C^2H^4{}''\\H^3\\O''\\OC^2H^5\end{array}$$

ЭТО-МЕТОКСАЛОВАЯ КИСЛОТА. — ВОДА. — МЕТИЛЪ-КРОТОНОВЫЙ ЭТИЛЪ.

$$\left.\begin{array}{l}C\\C\end{array}\right\{\begin{array}{l}OH\\CH^3\\CH^3\\O''\\OC^2H^5\end{array} = \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}C\\C\end{array}\right\{\begin{array}{l}CH^2{}''\\CH^3\\O''\\OC^2H^5\end{array}$$

ДІЭТОКРАДЕВЫЙ ЭТИЛЪ. — ВОДА. — МЕТАКРИЛОВЫЙ ЭТИЛЪ.

Эти различные эфиры могутъ быть легко обмылены спиртовымъ растворомъ кали и такимъ образомъ образовать три отлично кристализующіяся кислоты.

Ясно, что при образованіи этихъ кислотъ шестиатомная группа C^2 остается насыщенной. Въ самомъ дѣлѣ, она теряетъ OH, но радикалы этилъ или метилъ, которые одноатомны, теряя H, дѣлаются двухатомными и равновѣсіе частицы возстановлено.

Три синтетически полученныя кислоты, о которыхъ идетъ рѣчь, при нагрѣваніи съ кали при 180° распадаются съ отдѣленіемъ водорода на двѣ кислоты жирнаго ряда, подобно естественнымъ кислотамъ имъ изомернымъ. Въ этомъ случаѣ, этилъ-кротоновая кислота даетъ кислоты: масляную и уксусную; метилъ-кротоновая кислоты: пропіоновую и уксусную; наконецъ, метакрилевая кислота распадается на кислоты: пропіоновую и муравьиную.

Эти реакціи объясняются весьма хорошо, если принять что двухатомный радикалъ, содержащійся въ каждой изъ этихъ кислотъ замѣняется черезъ H^2, образуя первую жирную кислоту, между тѣмъ какъ радикалъ этотъ, соединясь съ O^2, образуетъ вторую жирную кислоту. Въ самомъ дѣлѣ, если взять двѣ частицы ѣдкаго кали, то два атома кислорода, содержащіеся въ этихъ двухъ соединенныхъ частицахъ, присоединяются къ сказанному двухатомному радикалу, а два атома водорода кали замѣщаютъ ~~этотъ~~ радикалъ. Такимъ образомъ, получаются двѣ жирныя кислоты, которыя въ присутствіи калія, оставшагося отъ кали, образуютъ двѣ каліевыя соли и отдѣляютъ H^2.

$$C^2\left\{\begin{array}{l}C^2H^{4''}\\ C^2H^5\\ \hline O''\\ OH\end{array}\right. + 2\left(\begin{array}{l}K\\ H\end{array}\right\}O\left.\right) = C^2\left\{\begin{array}{l}H^2\\ C^2H^5\\ \hline O''\\ OK\end{array}\right. + C^2\left\{\begin{array}{l}H^3\\ \hline O''\\ OK\end{array}\right.$$

ЭТИЛЪ-КРОТОНОВАЯ КИСЛОТА. — ГИДРАТЪ КАЛІЯ. — МАСЛЯНО-КАЛІЕВАЯ СОЛЬ. — УКСУСНО-КАЛІЕВАЯ СОЛЬ.

$$+ \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}.$$

ВОДОРОДЪ.

Правда, что въ тѣхъ случаяхъ, когда радикалы, находящіеся въ формулѣ надъ и подъ горизонтальной чертой, содержатъ различное число атомовъ углерода, тогда еще можно бы принять, что реакція происходитъ вслѣдствіе распаденія частицы C^2, съ которой всѣ эти радикалы соединены. Тогда, дѣйствительно, продукты, которые по теоріи должны получиться, будутъ одни и тѣ же по обѣимъ гипотезамъ.

Первая гипотеза.

$$\begin{array}{l}C\\ C\end{array}\left\{\begin{array}{l}C^2H^{4''}\\ CH^3\\ \hline O''\\ OH\end{array}\right. + 2\left(\begin{array}{l}K\\ H\end{array}\right\}O\left.\right) = C^2\left\{\begin{array}{l}H^2\\ CH^3\\ \hline O''\\ OK\end{array}\right. + C^2\left\{\begin{array}{l}H^3\\ \hline O''\\ OK\end{array}\right.$$

МЕТИЛЪ-КРОТОНОВАЯ КИСЛОТА. — ГИДРАТЪ КАЛІЯ. — ПРОПІОНОВО-КАЛІЕВАЯ СОЛЬ. — УКСУСНАЯ КИСЛОТА.

$$+ \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}.$$

ВОДОРОДЪ.

Вторая гипотеза.

$$\begin{array}{l}C\\ C\end{array}\left\{\begin{array}{l}C^2H^{4''}\\ CH^3\\ \hline O''\\ OH\end{array}\right. + 2\left(\begin{array}{l}K\\ H\end{array}\right\}O\left.\right) = C\left\{\begin{array}{l}CH^3\\ O''\\ OK\end{array}\right. + C\left\{\begin{array}{l}(C^2H^{4''}+H)'\\ O''\\ OK\end{array}\right.$$

МЕТИЛЪ-КРОТОНОВАЯ СОЛЬ. — КАЛИ. — УКСУСНАЯ КАЛІЕВАЯ СОЛЬ. — ПРОПІОНОВО-КАЛІЕВАЯ СОЛЬ.

$$+ \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}.$$

ВОДОРОДЪ.

По счастію, обѣ гипотезы приводятъ къ различнымъ выводамъ

въ случаѣ, когда оба радикала, стоящіе надъ и подъ горизонтальной чертой, заключаютъ одинаковое количество углерода; это позволяетъ рѣшить вопросъ въ пользу первой гипотезы.

Въ самомъ дѣлѣ, если бы этилкротоновая кислота разлагалась согласно второй гипотезѣ, то, вмѣсто кислотъ: масляной и уксусной, должны бы получиться двѣ частицы пропіоновой кислоты, — чего не бываетъ.

$$C^2\left\{\begin{matrix} C^2H^{4\prime\prime} \\ C^2H^5 \\ \hline O^{\prime\prime} \\ OH \end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\Big) = C\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ O^4 \\ OK \end{matrix}\right. + C\left\{\begin{matrix} (CH^{4\prime\prime}+H)^{\prime} \\ O^{\prime\prime} \\ OK \end{matrix}\right.$$

ЭТИЛЪ-КРОТОНОВАЯ КИСЛОТА. — КАЛИ. — ПРОПІОНОВО-КАЛІЕВАЯ СОЛЬ. — ПРОПІОНОВО-КАЛІЕВАЯ СОЛЬ.

$$+ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$$

ВОДОРОДЪ.

Когда было опредѣлено, какимъ образомъ происходитъ реакція, то г. Франкланду можно было установить раціональную формулу естественныхъ кислотъ, изомерныхъ съ полученными имъ синтетическимъ путемъ, какъ изложено нами въ курсѣ. Зная это строеніе, онъ увидѣлъ, что между жирными кислотами и кислотами акрилеваго ряда, существуетъ весьма простое отношеніе. Такъ какъ эти послѣднія происходятъ отъ первыхъ, въ слѣдствіе замѣщенія H^2 двухатомнымъ радикаломъ,—то если кислота, въ частицѣ которой произошло замѣщеніе, есть кислота уксусная, то образующееся тѣло есть одна изъ естественныхъ кислотъ акрилеваго ряда; если же, напротивъ, замѣщеніе произошло въ частицѣ гомолога уксусной кислоты, то производное тѣло есть одна изъ искусственныхъ кислотъ этого же ряда.

До сихъ поръ не было сдѣлано замѣщенія H^2 какой-нибудь жирной кислоты черезъ двухатомный радикалъ; г. Франкландъ надѣется совершить это въ уксусной кислотѣ, дѣйствуя бромистымъ этиленомъ или его гомологами на уксусно-двунатріевый этилъ.

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H \\ Na^2 \\ \hline O \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C^2H^{4\prime\prime} \\ Br^2 \end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix} Na \\ Br \end{matrix}\right\}\Big) + \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H \\ C^2H^{4\prime\prime} \\ \hline O \\ OH \end{matrix}\right.$$

УКСУСНО-ДВУНАТРІЕВЫЙ ЭТИЛЪ. — БРОМИСТЫЙ ЭТИЛЕНЪ. — БРОМИСТЫЙ НАТРІЙ. — АКРИЛЕВАЯ КИСЛОТА.

Тотъ же химикъ полагаетъ, что долженъ существовать другой рядъ кислотъ, происходящій подобнымъ образомъ отъ уксусной кислоты или ея гомологовъ, съ тою однако разницею, что заключаютъ не двухатомный радикалъ, замѣстившій H^2, а трехатомный радикалъ замѣстившій H^3.

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H^3 \\ O \\ OH \end{matrix}\right. \qquad\qquad \begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} CH''' \\ O'' \\ OH \end{matrix}\right.$$

уксусная кислота. — муравьино-молочная кислота (предполагаемая).

Наконецъ, онъ полагаетъ, что по способамъ, аналогичныхъ только что описаннымъ нами, можно будетъ получить рядъ кислотъ, которыя относительно ароматическихъ кислотъ будутъ то же, что акрилевая и ея гомологи относительно жирныхъ.

Уже извѣстна одна такая кислота, — коричная. Только трудно пока сказать, какъ слѣдуетъ разсматривать эту кислоту: за толуенъ-уксусную, или за этиленъ-бензойную; она можетъ быть выражена одинаково двумя слѣдующими формулами.

$$\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H \\ C^7H^{6''} \\ O'' \\ OH \end{matrix}\right. \qquad\qquad C^6\left\{\begin{matrix} H^3 \\ C^2H^{4''} \\ C\left\{\begin{matrix} O'' \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

толуенъ-уксусная кислота. — этиленъ-бензойная кислота.

Впрочемъ, коричная кислота была уже получена путемъ полнаго синтеза, по двумъ различнымъ способамъ.

Первый, открытый 1857 Бертаньини, состоитъ въ нагрѣваніи въ закрытомъ сосудѣ смѣси изъ хлористаго ацетила и масла горькихъ миндалей

$$\underset{\text{хлористый ацетилъ.}}{C^7H^3OCl} + \underset{\text{бензойный альдегидъ.}}{C^7H^6O} = \underset{\text{коричная кислота.}}{C^9H^8O^2} + \underset{\text{хлористоводородная кислота.}}{HCl}$$

Эта реакція не можетъ быть объяснена нашими формулами строенія. Она, вѣроятно сопровождается совершеннымъ измѣненіемъ частицы.

Второй способъ былъ открытъ въ томъ же 1857 Гарницъ-Гар-

ницкимъ. Этотъ русскій химикъ, заставляя дѣйствовать бензойнобаріевую соль на хлорацетенъ (который, какъ извѣстно, полученъ имъ при обработываніи альдегида хлоръ–окисью углерода) получилъ хлористый калій и коричную кислоту.

Реакція совершается, вѣроятно въ двухъ фазахъ:

Первая фаза.

$$\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\\overline{Cl}\\:\end{matrix}\right. + C^6\left\{\begin{matrix}H^5\\C\left\{\begin{matrix}O''\\OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. = HCl + C^6\left\{\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\\overline{H}\\:\end{matrix}\right.\right]''\\H^3\\C\left\{\begin{matrix}O''\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Хлорацетенъ.	Бензойный калій.	Хлористоводородная кислота.	Коричнo-калиевая соль.

Вторая фаза.

$$C^6\left\{\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\\overline{H}\\:\end{matrix}\right.\right]''\\H^3\\C^6\left\{\begin{matrix}O''\\OK\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + HCl = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + C^6\left\{\begin{matrix}\left[\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^3\\\overline{H}\\:\end{matrix}\right.\right]\\H^3\\C\left\{\begin{matrix}O''\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Коричнo-калиевая соль.	Хлористоводородная кислота.	Хлористый калій.	Коричная кислота.

Эти два синтеза полные, такъ какъ кислоты бензойная и уксусная, а слѣдовательно, ихъ альдегиды, были приготовлены синтетически.

Мы изложили вполнѣ исторію различныхъ общихъ методовъ, или такихъ, которые обѣщаютъ стать таковыми изъ методовъ, употребляемыхъ для полученія синтетическимъ путемъ органическихъ соединеній; теперь мы скажемъ, по порядку времени, о нѣкоторыхъ синтезахъ, стоящихъ доселѣ одиноко.

Въ 1860 г., кетоны, которые до тѣхъ поръ приготовлялись только при помощи перегонки известковыхъ солей одноатомныхъ кислотъ, то есть путемъ аналитическимъ, были синтетически приготовлены Фрейндомъ и Пебалемъ при дѣйствіи цинкъ-этила или цинкъ-метила на хлористый ацетилъ или другой хлорангидридъ кислоты.

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Zn'' + 2C^2H^3OCl = ZnCl^2 + 2C^3H^6O.$$

цинкъ-метилъ. хлористый ацетилъ хлористый цинкъ. ацетонъ.

Недавно, въ 1865 г., г. Фридель произвелъ тотъ же синтезъ, дѣйствуя метиловымъ натріемъ на хлорацетенъ.

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\Na\end{matrix}\right\}O + C^2H^3Cl = C^3H^6O + NaCl$$

метиловый натрій. хлорацетенъ. ацетонъ. хлористый натрій.

Еще позже, именно въ 1866 г., г. Ванклинъ также синтетическимъ путемъ приготовилъ ацетонъ; его способъ состоитъ въ томъ, что дѣйствуютъ окисью углерода на натріумъ-метилъ. Карбонилъ CO'' становится на мѣсто натрія, который освобождается.

$$2CH^3Na + OC = CO''\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}$$

натріумъ-метилъ. окись углерода. ацетонъ. натрій.

Въ 1861 г., Бутлеровъ получилъ синтетически вещество, которое онъ призналъ аналогичнымъ сахарамъ. Это вещество образуется одновременно съ муравьиной кислотой при нагрѣваніи діокси-метилена съ известью. Анализъ этого тѣла не далъ результатовъ вполнѣ согласующихся съ формулою, принятою г. Бутлеровымъ; онъ полагаетъ, что эта формула есть $C^7H^{14}O^6$; по этой гипотезѣ реакція объясняется весьма хорошо. Въ самомъ дѣлѣ, имѣемъ:

$$4C^2H^4O^2 = C^7H^{14}O^6 + CH^2O^2$$

діоксиметилъ муравьиная кислота.

Это новое вещество получило названіе метиленитана, чтобы напомнить о его происхожденіи и его аналогіи съ манитаномъ.

Въ томъ же году 1861, Кольбе получилъ муравьиную кислоту, заставляя проходить смѣсь угольнаго ангидрида и воды надъ накаленнымъ каліемъ.

$$\underset{\text{угольный ангидридъ.}}{2CO^2} + \underset{\text{вода.}}{H^2O} + \underset{\text{калій.}}{K^2} = \underset{\text{муравейно-каліевая соль.}}{CHKO^2} + \underset{\text{двухуглекаліевая соль.}}{\left.\begin{matrix} CO'' \\ H \\ K \end{matrix}\right\} O}$$

Въ томъ же 1861 году, гг. Либену и Бауеру удалось приготовить нѣсколько тѣлъ, частица которыхъ болѣе усложнена, чѣмъ частицы тѣлъ образующихъ.

Эти химики, дѣйствуя хлоромъ на эѳиръ, замѣстили въ немъ два атома водорода двумя атомами хлора и дали полученному имъ тѣлу названіе однохлористаго производнаго эѳира *).

Если этимъ послѣднимъ дѣйствовать на цинкъ-этилъ, то оно замѣняетъ атомъ своего хлора на этилъ и даетъ соединеніе, имѣющее формулу $\left.\begin{matrix} C^2H^4(C^2H^5) \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O$.

$$\underset{\text{однохлористое производное эѳира.}}{2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^4Cl \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O\right)} + \underset{\text{цинкъ-этилъ.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} Zn''} = \underset{\text{хлористый цинкъ.}}{\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Zn''}$$

$$+ \underset{\text{хлоро-этиловый эѳиръ.}}{2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^4(C^2H^5) \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O\right)}$$

Хлороэтиловый эѳиръ, при нагрѣваніи въ закрытыхъ трубкахъ съ новымъ количествомъ цинкъ-этила, замѣняетъ атомъ своего хлора на этилъ и образуетъ двухэтиловый эѳиръ.

$$\underset{\text{хлоро-этиловый эѳиръ.}}{2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^4(C^2H^5) \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\} O\right)} + \underset{\text{цинкъ-этилъ.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ \end{matrix}\right\} Zn''} = \underset{\text{хлористый цинкъ.}}{\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Zn''}$$

$$+ \underset{\text{двухэтиловый эѳиръ.}}{2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^4(C^2H^5) \\ C^2H^4(C^2H^5) \end{matrix}\right\} O\right)}$$

Позже, въ 1864 г., г. Либенъ, продолжая изученіе однохлористаго производнаго эѳира, замѣстилъ оксэтиломъ, или оксиметиломъ одинъ или два атома хлора (діоксиметиловый продуктъ не былъ полученъ)

*) Одно, а не двухлористое, потому что, г. Малагути назвалъ послѣднимъ именемъ эѳиръ, въ которомъ четыре атома водорода замѣщены четырьмя водорода, въ то время, когда формула эѳира не была еще удвоена.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4Cl \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} CH^3 \\ Na \end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} C^2H^4(CH^3O) \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\}O$$

хлоропроизводное эѳира. метиловый натрій. хлористый натрій. двухэтиловый эѳиръ.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4Cl \\ C^2H^4Cl \end{matrix}\right\}O + \left(\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Na \end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} C^2H^4(C^2H^5O) \\ C^2H^4C^2H^5O \end{matrix}\right\}O$$

этиловый натрій. хлористый натрій. діоксэтиловый эѳиръ.

Наконецъ, въ нынѣшнемъ году, г. Либенъ обнародовалъ краткій отчетъ о своей замѣчательной работѣ. Эта работа доказываетъ, что предъидущія формулы должны быть измѣнены; хлоръ, этилъ и метилъ замѣщаютъ не по одному атому водорода въ каждомъ этилѣ, но два атома водорода въ одномъ и томъ же этилѣ. Въ самомъ дѣлѣ, подвергая хлоро-этиловое соединеніе дѣйствію крѣпкой іодистоводородной кислоты, г. Либенъ получилъ іодистый этилъ и іодъ. Эта реакція совершается въ двухъ фазахъ:

Первая фаза.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3.ClC^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} (C^2H^3.Cl.C^2H^5) \\ I \end{matrix}\right\}$$

хлоро-этиловый эѳиръ. іодистоводородная к. вода. іодистый хлоро-утилъ.

$$+ C^2H^5I$$

іодистый этилъ.

Вторая фаза.

$$2\left(\left.\begin{matrix} [C^2H^3.Cl.C^2H^5] \\ I \end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\}$$

іодистый хлоробутилъ. іодисто-водородная кислота. хлористо-водородная кислота. іодъ.

$$+ \left.\begin{matrix} (C^2H^4.C^2H^5) \\ I \end{matrix}\right\}$$

іодистый бутилъ.

Г. Либенъ предложилъ себѣ вопросъ: каково должно быть строеніе бутиловаго спирта, соотвѣтствующаго этому іодистому бутилу? Для рѣшенія этого вопроса, онъ отыскиваетъ сперва, сколько можетъ

существовать изомерныхъ бутиловыхъ спиртовъ, и находитъ, что четыре, раціональныя формулы которыхъ слѣдующія:

I	II	III	IV
$C\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}C^2H^5\\CH^3\\H\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}C\begin{cases}CH^3\\CH^3\\H\end{cases}\\H\\H\\OH\end{cases}$	$C\begin{cases}C\begin{cases}C^2H^5\\H^2\end{cases}\\H\\H\\OH\end{cases}$

Затѣмъ онъ показалъ, что формулы I-я и II-я не могутъ выражать строеніе его спирта, такъ какъ этотъ спиртъ необходимо содержитъ частицу этила, которая была введена въ него синтетически, а эти (I и III) формулы соотвѣтствуютъ тѣламъ, не заключающимъ этого радикала.

Итакъ, остаются формулы II и IV.

Но формула IV есть формула бутиловаго спирта, получаемаго при броженіи. А такъ какъ спиртъ г. Либена отличается отъ него и, кажется, скорѣе приближается къ бутиловому псевдо-спирту г. Luynes, то, стало быть, строеніе его выражается формулою II.

Въ 1862 г., г. Вюрцъ сдѣлалъ синтезъ амилена, дѣйствуя іодистымъ алиломъ на цинкъ-этилъ:

$$\underset{\text{цинкъ-этилъ}}{Zn''\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}} + \underset{\text{іодистый алилъ.}}{2\left(\begin{matrix}C^3H^5\\I\end{matrix}\right)} + \underset{\text{іодистый цинкъ.}}{\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}} + \underset{\text{амиленъ.}}{2C^5H^{10}}$$

Позже, онъ показалъ, что получаются тѣ же результаты, если вмѣсто цинкъ-этила взять смѣсь натрія и іодистаго этила.

Въ томъ же 1862 г., г. Линнеману удалось соединить водородъ (in statu nascenti) съ глюкозой, которая при этомъ превращается въ манитъ.

$$\underset{\text{глюкоза.}}{\begin{matrix}C^6H^6\\H^6\end{matrix}\Big\}O^6} + \underset{\text{водородъ.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{манитъ.}}{\begin{matrix}C^6H^8\\H^6\end{matrix}\Big\}O^6}$$

Въ 1861 году, г. Левигъ, дѣйствуя водородомъ въ моментъ его выдѣленія на щавелевый этилъ получилъ новую кислоту, названную имъ дезоксалевой, и одновременно съ ней могущій приходитъ въ бро-

женіе сахаръ; въ 1862 году ему удалось разложить дезоксалевую кислоту на угольный ангидритъ и паровинную кислоту; для этого онъ нагрѣвалъ ее съ разбавленной сѣрной кислотою, которая, кажется, дѣйствуетъ только присутствіемъ.

$$\underset{\text{дезоксалевая кислота.}}{C^5H^6O^8} = \underset{\text{угольный ангидридъ.}}{CO^2} + \underset{\text{паровинная кислота.}}{C^4H^6O^6}$$

Наконецъ, около конца 1862 года, г. Мендіусъ превратилъ ціанангидриты спиртовъ въ амины однимъ членомъ высшаго рода. Для этого, онъ фиксировалъ къ ціанангидридамъ спиртовъ три частицы водорода, приводя ихъ въ соприкосновеніе со смѣсью цинка и сѣрной кислоты.

$$\underset{\text{ціанистый метилъ.}}{\left.\begin{matrix} CN \\ CH^3 \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{водородъ.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{этиламинъ.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}$$

Въ 1863 году, г. Бутлеровъ получилъ изомеръ бутиловаго спирта, дѣйствуя водою на продуктъ реакціи хлоръ-окисью углерода на цинкъ метилъ. То же тѣло образуется если хлорокись углерода замѣнить хлористымъ ацетиломъ. Итакъ, можно принять, что въ первой изъ этихъ реакцій атомъ метила замѣщаетъ атомъ хлора и превращаетъ такимъ образомъ хлорокись углерода въ хлористый ацетилъ; и что затѣмъ, другая частица цинкъ-метила входитъ въ реакцію и два атома метила становятся на мѣсто атома кислорода. Вслѣдствіе этого послѣдняго дѣйствія получается хлоропроизводное, которое въ соприкосновеніи съ водою замѣняетъ свой хлоръ на гидроксилъ и образуетъ изомеръ бутиловаго спирта.

$$\underset{\text{хлорокись углерода.}}{2\left(C\left\{\begin{matrix} O'' \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{цинкъ-метилъ.}}{\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} Zn''} = \underset{\text{хлористый цинкъ.}}{\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} Zn''} + \underset{\text{хлористый ацетилъ.}}{2\left(C\left\{\begin{matrix} O'' \\ CH^3 \\ Cl \end{matrix}\right.\right)}$$

$$\underset{\text{хлористый ацетилъ.}}{C\left\{\begin{matrix} O'' \\ CH^3 \\ Cl \end{matrix}\right.} + \underset{\text{цинкъ-метилъ.}}{\left.\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} Zn''} = \underset{\text{окись цинка.}}{ZnO} + \underset{\text{триметилированный хлористый метилъ.}}{C\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \\ Cl \end{matrix}\right.}$$

$$C\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\\Cl\end{cases} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\\OH\end{cases}$$

триметилированный хлористый метилъ. вода. хлористо-водородная кислота. триметилированный метиловый спиртъ (триметилъ-карбинолъ).

Въ 1864 года, г. Байеръ, дѣйствуя натріемъ на бромоуксусную кислоту, получилъ кислоту въ три раза сложнѣе уксусной; онъ назвалъ ее уксусно-аконитовой кислотой. При этой реакціи натрій соединяется съ бромомъ, и три остатка соединяются между собою, выдѣляя атомъ водорода.

$$6C^2H^3BrO^2 + 3\left(\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}\right) = 6\left(\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right) + 2C^6H^8O^6 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

бромоуксусная кислота. натрій. бромистый натрій. уксусно-аконитовая. водородъ.

Впрочемъ, г. Байеръ находитъ, что лучше бромоуксусную кислоту замѣнять бромоуксуснымъ этиломъ; тогда, вмѣсто свободной уксусно-аконитовой кислоты, получается трехэтиловый эѳиръ этой кислоты, изъ котораго кислота получается при помощи обмыливанія.

Въ 1865 году, Шегенъ получилъ синтетическимъ путемъ изомеръ винной кислоты, отличный отъ всѣхъ доселѣ извѣстныхъ видоизмѣненій этой кислоты. Чтобы достигнуть этого результата, соединялъ двѣ частицы ціанистоводородной кислоты съ частицей глюксала, и кипятилъ съ кали полученное соединеніе. При этихъ условіяхъ отдѣляется аммоніакъ и образуется щелочная соль новой кислоты, которую г. Шегенъ назвалъ гликовинной.

$$C^2H^2O^4 + 2CNH = \left.\begin{matrix}(C^4H^2O^2)^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}N$$

глюксаль. ціанисто-водородная кислота. діамидъ гликовинной кислоты.

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^2O^2)^{IV}\\H^2\end{matrix}\right\}N^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) \quad \left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)$$

діамидъ гликовинной кислоты. гидратъ калія. вода. аммоніакъ.

$$+ \left.\begin{matrix}(C^4H^2O^2)^{IV}\\H^2.K^2\end{matrix}\right\}O^4$$

гликовинный калій.

Въ заключеніе скажемъ, что недавно г. Бертло получилъ кислоты: щавелевую, малоновую и пировинную окисленіемъ ацетилена или этилена и ихъ гомологовъ.

Вотъ вкратцѣ исторія успѣховъ, совершенныхъ синтезомъ въ органической химіи въ послѣднее двадцатипятилѣтіе. Мы ничего не говорили объ алколоидахъ, ибо синтезы ихъ такого рода, которыя мы исключили сначала.

Уже полученные результаты и тѣ, на которые мы въ правѣ надѣяться, показываютъ что всѣ органическія соединенія могутъ быть получены при помощи элементовъ въ лабораторіи и, слѣдовательно уничтожаютъ преграду, которая, казалось, существовала между химіей минеральной и химіей органической.

КОНЕЦЪ

ОГЛАВЛЕНІЕ

ДОПОЛНЕНІЯ КЪ

НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМІИ.

Уранъ.

Калій.

Натрій.

Серебро.

Аммоній.

Кальцій.

Магній.

Цинкъ.

Мѣдь.

Ртуть.

Золото.

Алюминій.

Марганецъ.

Желѣзо.

Хромъ.

Свинецъ.

Платина.

Приложенiе.

ДОПОЛНЕНІЕ
КЪ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМІИ.

Предѣльные углеводороды C^nH^{2n+2}

Углеводороды C^nH^{2n}.

Углеводороды C^nH^{2n-6}.

стр.

Одноатомные спирты.

Двухатомные спирты.

Трехатомные спирты.

Изученіе глюкозъ.

Полиглюкозовыя спирты.

Ангидриты полиглюкозовыхъ спиртовъ.

Описаніе одноатомныхъ кислотъ.

Кислоты трехатомныя и двуосновныя.

Отношеніе между физическими свойствами и химическимъ составомъ органическихъ соединеній